TRAITE PRATIQUE D'ANALYSE CHIMIQUE ... PAR HENRI ROSE

Henri Rose, Antoine Jacques Louis Jourdan





TRAITÉ PRATIQUE

D'ANALYSE CHIMIQUE.

a.

IMPRIMERIE DE A. MERTENS,
RUE DES BOITEUX.

TRAITE PRATIQUE

D'ANALYSE CHIMIQUE,

SUIVI DE

TABLES, SERVANT, DANS LES ANALYSES,

A CALCULER LA QUANTITÉ D'UNE SUBSTANCE D'APRÈS CELLE QUI A ÉTÉ TROUVÉE
D'UNE AUTRE SUBSTANCE;

PAR HENRI ROSÉ.

TRADUIT DE L'ALLEMAND, SUR LA SECONDE ÉDITION,

PAR A.-J.-L. JOURDAN,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE.

REVU ET CORRIGÉ, D'APRÈS LA TROISIÈME ÉDITION ALLEMANDE, ET AUGMENTÉ DE TABLEAUX
SYNOPTIQUES ET D'UN MÉMOIRE SUR L'ANALYSE CHIMIQUE,

Par B. Valérius,
DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES ET MATHÉMATIQUES.

BRUXELLES,
H. DUMONT, LIBRAIRE-ÉDITEUR, RUE FOSSÉ-AUX-LOUPS.
LONDRES, DULAU ET Cie., LIBRAIRES.

1838.

PRÉFACE

DE L'AUTEUR.

Les conditions qu'on peut exiger dans un Manuel de chimie analytique sont si multipliées, qu'en travaillant au mien, il m'a paru difficile de les remplir toutes. Aussi n'ai-je eu principalement en vue que de faire un livre pouvant servir de guide à ceux qui possèdent déjà des connaissances suffisantes en chimie.

La première Partie contient une exposition de la marche qu'on doit suivre dans les analyses qualitatives. Je n'y ai parlé que des moyens de reconnaître les substances qui se rencontrent le plus fréquemment, non-seulement parce qu'elles offrent davantage d'intérêt que celles qui sont rares, mais encore et surtout parce que la description des procédés auxquels il faut recourir aurait été beaucoup trop embrouillée si j'avais supposé, dans les combinaisons à examiner, l'existence simultanée de tous les principes susceptibles de s'y trouver. Quiconque sera suffisamment exercé aux analyses qualitatives des corps qu'on rencontre le plus ordinairement, pourra découvrir aussi sans difficulté ceux qui sont peu communs, en dirigeant son attention sur eux, la manière dont ces dernières substances se comportent avec les réactifs étant indiquée dans les manuels de chimie, notamment dans le traité de Berzélius.

La seconde Partie trace la marche à suivre dans les analyses quantitatives. Chaque corps simple, l'oxigène excepté, y forme un chapitre à part. Dans chacun de ces chapitres je décris d'abord la détermination quantitative du corps simple et de ses combinaisons avec l'oxigène, puis j'indique les moyens à l'aide desquels on peut le séparer, lui et ses combinaisons, de tous ceux dont il a été question dans les chapitres précédens. Je commence par les corps simples qui produisent des bases en s'unissant avec l'oxigène; viennent ensuite ceux qui, dans leurs combinaisons, manifestent les propriétés des acides. Cet ordre m'a paru le plus convenable, afin que l'on pût promptement, et sans trop de difficultés, trouver la marche qu'il faut suivre dans un cas donné d'analyse. Il n'y a qu'un petit nombre de circonstances où je me sois écarté de ce plan, pour éviter des répétitions. En l'adoptant, il m'a été possible de faire entrer les analyses de tous les minéraux silicifères dans le chapitre du silicium, celles de toutes les combinaisons de soufre, simples et composées, naturelles et factices, dans le chapitre du soufre, et celles de presque tous les gaz dans le chapitre de l'hydrogène.

Une table alphabétique, placée à la fin de l'ouvrage, facilite encore les recherches.

La nomenclature chimique à laquelle je me suis astreint, est celle que Berzélius a introduite dans son traité.

H. ROSE.

Berlin, août 1829.

PRÉFACE

DE L'ÉDITION BELGE.

En offrant au public cette nouvelle édition du beau Traité d'analyse chimique par *Rosé*, j'ai cru pouvoir y faire quelques additions.

L'auteur faisant usage de la nomenclature de *Berzélius*, j'ai placé cette nomenclature en tête, pour qu'on ne soit pas obligé d'aller puiser ailleurs cet élément indispensable à l'intelligence de l'ouvrage. Mais comme la nomenclature de *Berzélius* n'est pas adoptée par les chimistes français, notamment par *Chevreul*, j'ai débuté par l'exposition d'une nomenclature plus systématique et plus conforme que celle de *Berzélius* à l'état actuel de nos connaissances et à l'esprit de la nomenclature dont un congrès de chimistes célèbres a posé les bases. On remarquera dans les tableaux que la nomenclature systématique n'est en défaut que lorsqu'il s'agit de désigner les sels doubles, triples, etc. La tâche de remplir cette lacune et de jeter les fondemens d'une autre nomenclature appartient à un nouveau congrès de chimistes dont la réunion pour cet objet serait à désirer. A côté de ces deux nomenclatures se trouvent, dans mes tableaux, les synonymies précédente et ancienne dont plusieurs sont encore usitées chez le vulgaire. Quant aux exemples que j'ai choisis pour développer les méthodes, je me suis en général borné aux combinaisons qui sont utiles en médecine et qui doivent figurer dans les pharmacopées.

Le chalumeau étant une des principales ressources de l'analyse qualitative, *Rosé* décrit les phénomènes que les corps développent sous l'influence de cet instrument, mais il oblige néanmoins de consulter les ouvrages de *Berzélius*, lorsqu'on veut avoir des détails souvent indispensables sur cette matière. D'ailleurs, l'auteur du Traité d'analyse chimique, comme tous les chimistes du premier ordre, tels que *Berzélius*, *Dumas*, etc., néglige quelquefois d'indiquer les moyens particuliers à l'aide desquels on peut reconnaître de très-petites quantités des matières dont il décrit avec le plus grand soin les propriétés. C'est afin de combler ce vide que j'ai placé, à la fin de la première Partie, une description du chalumeau, des instrumens et des réactifs qui l'accompagnent et une revue des caractères pyrognostiques des corps simples, d'après les ingénieux perfectionnemens imaginés en *France* par *Lebaillif* et *Danger*.

Enfin, pour faciliter l'étude et l'enseignement du Traité d'analyse chimique, j'ai annexé, à la fin de l'ouvrage, sous forme de tableaux synoptiques, un résumé de ce qu'il renferme de plus essentiel.

B. VALÉRIUS.

Bruxelles, ce 15 octobre 1835.

Tableaux

DE

NOMENCLATURE CHIMIQUE;

PAR M. B. VALÉRIUS.

CORPS SIMPLES.

Corps sur lesquels l'analyse n'a pu encore avoir de prise.

CORPS SIMPLES	NOUVELLE NOMENCLATURE — NOMS.	SYMBOLES	POIDS ATOMISTIQUES	NOMENCLATURE PRÉCÉDENTE.	NOMENCLATURE ANCIENNE.
Corps simples impondérables.	Electricité négative	− E			
	Electricité positive	+ E			
	Calorique			Calorique	Matière de la chaleur; fluide igné.
	Lumière			Lumière.	
	Oxigène	o	100,000	Oxigène	Air déphlogistiqué; air du feu, air vital, principe acidifiant.
	Fluor ou Phtore	f	116,900	Inconnu.	
	Chlore	cl	221,326	Acide muriatique oxigéné.	Acide marin déphlogistiqué.
	Chlore en dissolution très-concentrée.			*Acide nitromuriatique.*	*Eau régale; aqua stygia; acide régalin.*
	Brome	br	489,153	Inconnu.	
	Iode	i	789,750	id.	
	Soufre	s	201,165	Soufre	Soufre.
	Nitrogène	n	88,518	Azote ou septon	Air méphitique; mofette atmosphérique.
	Phosphore	p	196,143	Phosphore	Phosphore de Kunckel, d'Angleterre, d'urine.
	Sélénium	se	494,583	Inconnu.	
	Arsenic	as	470,042	Arsenic	Pierre aux mouches; Régule d'arsenic; Cobalt testacé.
	Molybdène	mo	598.820	Molybdène	Inconnu.
	Vanadium	v	855 840	Inconnu	id.
	Chrome	cr	351.815	Chrome	id.
	Tungstène	w	1183,000	Tungstène	Scheelium; scheelin; wolframium.
	Bore	b	272 409	Inconnu.	
Corps simples pondérables.	Carbone	c	76.438	Carbone	Charbon pur.
	Antimoine	sb	806,452	Antimoine	Régule d'antimoine.
	Tellure	te	806.452	Tellure	Inconnu.
	Tantale	ta	1153,715	Tantale ou Columbium	id
	Titane	ti	303,662	Titane	id.
	Silicium	si	277,312	Inconnu.	
	Osmium	os	1244.487	id.	
	Hydrogène	h	6,2398	Hydrogène	Gaz ou air inflammable; phlogistique.
	Or	au	1243 013	Or	Soleil, roi des métaux.
	Iridium	ir	1233,499	Inconnu.	
	Rhodium	r	651,387	id.	
	Platine	pt	1233,499	Platine	Platine (le).
	Palladium	pd	665 899	Inconnu.	
	Mercure	hg	1265,823	Mercure; vif argent.	Mercure; vif argent.
	Argent	ag	1351 607	Argent	Diane, Lune.
	Cuivre	cu	393.695	Cuivre	Vénus
	Nickel	ni	369,675	Nickel	Nickel (régule de).
	Cobalt	co	368,991	Cobalt	Cobalt, régule de Cobalt
	Bismuth	bi	1330,377	Bismuth; Marcassite	Etain de glace.
	Etain	sn	735 294	Etain	Jupiter.
	Plomb	pb	1294 498	Plomb	Saturne.
	Cadmium	cd	696 767	Inconnu.	
	Cérium	ce	574,696	id.	
	Urane	u	2711,358	Urane	Inconnu.
	Fer	fe	339,205	Fer	Mars.
	Zinc	zn	403,226	Zinc	Zinc.
	Manganèse	mn	345,887	Manganèse	Régule de manganèse.

NOTA. Les corps simples sont rangés à peu près d'après l'ordre de leur électro-négativité; leurs noms sont univoques et servent à former ceux des corps composés, exceptés quelques uns, tels que eau, cyanogène, ammoniaque et quelques matières organiques.

CORPS SIMPLES (SUITE).

Corps sur lesquels l'analyse n'a pu encore avoir de prise.

		NOUVELLE NOMENCLATURE — NOMS	SYMBOLES	POIDS ATOMISTIQUES.	NOMENCLATURE PRÉCÉDENTE	NOMENCLATURE ANCIENNE
CORPS SIMPLES.	Corps simples pondérables	Zirconium	zr	420.201	Inconnu	
		Thorium	th	844.900	id	
		Aluminium	al	171.166	id	
		Yttrium	y	402.514	id	
		Glucinium	be	331.261	id	
		Magnésium	mg	158.352	id	
		Calcium	ca	256.019	id	
		Strontium	sr	547.285	id	
		Barium	ba	856.880	id	
		Lithium	l	80.375	id	
		Sodium	na	290.897	id.	
		Potassium	k	489,916	id	

Définitions.

Les *Symboles* des corps simples sont des caractères qui représentent ces corps et servent à *formuler* les corps composés, excepté les corps organiques (voir *Acides*). Dans les composés binaires le symbole du corps électro-négatif se place à gauche de celui du corps électro-positif. Le nombre d'atomes d'oxygène unis à un corps s'indique par des points placés au-dessus du symbole de ce corps, et le nombre d'atomes de tout autre corps simple électro-négatif est marqué par l'exposant, qui affecte le symbole de ce corps. *En général*, lorsqu'un corps entre pour plusieurs atomes dans un composé, des *indices* placés à gauche du symbole de ce corps et un peu au dessous, ou bien des *exposans*, ou enfin des *coëfficiens* annoncent ce fait. Les coëfficiens sont relatifs à tout le *terme*, les indices au *facteur* et les exposans au *symbole* qu'ils affectent. Exemples. Cyanogène $= n + c = nc = cy$ (voyez observations); ammoniaque $= n + h^3 = n + {}^3h = nh^3 = am$; eau $= aq = \dot{o} + h^2 = \dot{h}^2$ et non ${}^2\dot{h} = 2\dot{h}$. Les *poids atomistiques* sont les poids des différens corps simples qui peuvent entrer en combinaison avec 100 parties de l'un d'eux, une de ces parties étant prise pour l'unité de poids de tous les corps simples comparés à celui avec lequel on les combine (1).

Dans le *Tableau* de nomenclature chimique par *M. B. Valerius* (2), on trouve les symboles des corps correspondans aux nomenclatures précédente et ancienne. L'auteur a annexé à ce tableau un *cercle stœchiométrique* à l'aide duquel on découvre de suite et sans calcul les quantités des matières qu'on doit mettre en jeu pour obtenir un composé chimique. La forme circulaire et l'emploi des symboles lui ont permis d'inscrire plus de 200 des composés les plus usuels sur le limbe d'un disque qui n'a pas quatre pouces de diamètre. Pour gagner de l'espace, le poids de l'atome d'oxygène y a été pris égal à 10, et celui de quelques autres corps moindre de moitié ou même égal au tiers de ce qu'il serait dans cette hypothèse.

Alliage, fusion des métaux. Ex. { Cuivre, Fer, Plomb } Alliage de { Cuivre, Fer, Plomb }

Amalgame, mercure combiné avec d'autres métaux. Ex. { Mercure, Or, Argent } Amalgame d'or et d'argent.

(1) On a adopté ici les poids atomistiques que *Berzélius* a donnés dans son Traité de Chimie (Voyez tom. 5, Table synoptique.)

(2) En vente à l'*Établissement géographique*, à Bruxelles.

ACIDES.

Caractère essentiel : se portent au pôle positif. *Caractères accessoires* : rougissent le tournesol bleu,

	CLASSIFICATION.		EXEMPLES.		NOUVELLE NOMENCLA-
	CORPS ACIDIFIANT.	RAPPORT.	CORPS.	PROPORTIONS.	NOMS.
ACIDES BINAIRES	*Nota* Si deux corps ne se combinent qu'en une seule proportion ou ne produisent qu'un seul acide, le nom de cet acide prend toujours la finale *ique*.	Oxigène et corps simples.	Oxigène. Silicium.	51,96 48,04	*Acide silicique.*
			Oxigène. Bore.	68,78 31,22	*Acide borique.*
		2e d'oxigénation Corps simples.	Oxigène. Carbone.	72,35 27,65	*Acide carbonique.*
		1e d'oxigénation Corps simples.	Oxigène. Arsenic.	24,19 75,81	*Acide arsénieux*
		2e d'oxigénation Corps simples.	Oxigène. Arsenic.	34,72 65,28	*Acide arsénique.*
	Oxacides, ou acides dans lesquels l'oxygène est l'élément électro-négatif.	2e d'oxigénation. Corps simples.	Oxigène. Phosphore.	20,31 79,69	*Acide hypophosphoreux.*
		3e d'oxigénation. Corps simples	Oxigène. Phosphore.	43,33 56,67	*Acide phosphoreux.*
		4e d'oxigénation Corps simples	Oxigène. Phosphore.	56,04 43,96	*Acide phosphorique.*
		1e d'oxigénation. Corps simples.	Oxigène. Soufre.	33,20 66,80	*Acide hyposulfureux.*
		2e d'oxigénation. Corps simples	Oxigène. Soufre.	49,85 50,15	*Acide sulfureux.*
		3e d'oxigénation Corps simples	Oxigène. Soufre.	55,41 44,59	*Acide hyposulfurique.*
		4e d'oxigénation. Corps simples	Oxigène. Soufre.	59,86 40,14	*Acide sulfurique.*
		1e d'oxigénation Corps simples.	Oxigène. Antimoine.	15,68 84,32	*Acide hypantimonieux.*
		2e d'oxigénation. Corps simples.	Oxigène. Antimoine.	19,87 80,13	*Acide antimonieux.*
		3e d'oxigénation Corps simples	Oxigène. Antimoine.	23,66 76,34	*Acide antimonique.*
		3e d'oxigénation Corps simples.	Oxigène. Nitrogène.	62,88 37,12	*Acide nitreux.*
		4e d'oxigénation Corps simples	Oxigène. Nitrogène.	73,85 26,15	*Acide nitrique.*
	Fluacides, ou acides dans lesquels le fluor joue le rôle de corps électro-négatif.	Fluor Corps simples.	Fluor. Hydrogène.	94,94 5,06	*Fluoride hydrique.*
		1e de fluoration Corps simples.	Fluor. Fer.	25,63 74,37	*Fluoride ferreux*
		2e de fluoration. Corps simples	Fluor. Fer.	40,80 59,20	*Fluoride ferrique.*
	Chloracides, ou acides dans lesquels l'électro-négativité est dévolue au chlore.	Chlore Corps simples	Chlore. Hydrogène.	97,26 2,74	*Chloride hydrique.*
		1e de chloruration Corps simples.	Chlore. Antimoine.	45,15 54,85	*Chloride antimonieux*
		2e de chloruration. Corps simples.	Chlore. Fer.	66,35 33,65	*Chloride ferrique.*
		1e de chloruration Corps simples	Chlore. Platine.	26,70 73,30	*Chloride platineux.*
		2e de chloruration. Corps simples.	Chlore. Platine	42,15 57,85	*Chloride platinique.*
	Bromacides, ou le brome, iodacides, où l'iode est négatif.				
	Sulfacides, où le soufre est négatif.	Soufre Corps simples.	Soufre. Hydrogène	94,16 5,84	*Sulfide hydrique.*
		1e de sulfuration Corps simples.	Soufre. Antimoine.	27,23 72,77	*Sulfide hypantimonieux*
		2e de sulfuration. Corps simples.	Soufre. Antimoine.	33,28 66,72	*Sulfide antimonieux.*
		3e de sulfuration. Corps simples.	Soufre. Antimoine.	38,41 61,59	*Sulfide antimonique.*

ACIDES.

donnent une saveur aigre. Terminaison *ide*. Qualification *eux* ou *hypo...eux*, *ique* ou *hypo...ique*.

-TURE. FORMULES	NOMENCLATURE PRÉCÉDENTE.	NOMENCLATURE ANCIENNE.
$\dddot{si}$	Acide silicique ou oxide de silicium.	Terre silicée ou siliceuse.
$\dddot{b}$	Acide borique ou boracique.	Sel volatil narcotique de vitriol; sel sédatif; acide du borax; acide boracin.
$\ddot{c}$	Acide carbonique.	Gaz sylvestre; spiritus sylvestris, air fixe ou fixé; acide aérien, atmosphérique, méphitique, crayeux ou charbonneux.
$\dddot{as}^2$	Oxide blanc d'arsenic.	Arsenic blanc; fleurs d'arsenic; chaux d'arsenic.
$\dddot{as}^2$	Acide arsénique.	Acide arsénical.
$\dot{p}^2$	Acide hypophosphoreux	Inconnu.
$\dddot{p}^2$	Acide phosphoreux.	Acide phosphorique volatil.
$\dddot{p}^2$	Acide phosphorique.	Acide de l'urine.
$\dot{s}$	Acide hyposulfureux.	Inconnu.
$\ddot{s}$	Acide sulfureux.	Acide sulfureux volatil; acide vitriolique phlogistiqué; esprit de soufre, air acide vitriolique.
$\dddot{s}^2$	Acide hyposulfurique.	Inconnu.
$\dddot{s}$	Acide sulfurique.	Acide de soufre ou vitriolique; huile de vitriol, esprit de vitriol.
$\dddot{sb}^2$	Protoxide d'antimoine; oxide d'antimoine.	Neige ou fleurs d'antimoine; fleurs argentines de régule d'antimoine.
$\ddot{sb}$	Acide antimonieux; oxide d'antimoine.	Antimoine diaphorétique lavé.
$\dddot{sb}^2$	Acide antimonique; oxide d'antimoine.	Bésoard minéral, céruse ou poudre blanche d'antim.; fleurs d'antim. fixes, matière perlée de Kerkringius; antim. diaphorétique lavé.
$\dddot{n}^2$	Acide hyponitreux des Français.	Acide nitreux phlogistiqué.
$\dddot{n}^2$	Acide nitrique.	Acide nitreux blanc, dégazé ou déphlogistiqué
fh	Acide hydrofluorique ou fluorique.	Acide fluorique ou spathique.
f²fe	Fluorure ou fluate de fer.	Mars spathique ou spath martial.
f⁴fe	Bifluorure ou fluate acide de fer.	Spath martial avec excès d'acide.
clh	Acide hydrochlorique ou muriatique.	Acide du sel marin; esprit de sel fumant; acide marin.
cl²sb	Protochlorure d'antimoine, muriate d'antimoine.	Beurre d'antimoine.
cl⁴fe	Deutochlorure de fer; muriate de fer acide.	Sel marin de fer, ferrum salitum; hydrochlorate de peroxide de fer.
cl²pt	Protochlorure de platine; muriate de platine.	Sel régalin de platine.
cl⁴pt	Deutochlorure de platine; muriate acide de platine.	Sel régalin de platine.
sh²	Acide hydrosulfurique ou hydrogène sulfuré.	Gaz hépatique.
s³sb²	Protosulfure d'antimoine.	Kermes minéral; lapus métallorum, antimoine préparé, oxide d'antimoine sulfuré rouge; antimoine cru.
s⁴sb	Deutosulfure d'antimoine.	Soufre doré d'antimoine, oxide d'antimoine sulfuré orangé.
s⁵sb²	Trito ou persulfure d'antimoine	Soufre doré d'antimoine, oxide d'antimoine sulfuré orangé

ACIDES (SUITE).

	CLASSIFICATION.		EXEMPLES.		NOUVELLE NOMENCLA
	CORPS ACIDIFIANT.	RAPPORT.	CORPS	PROPORTIONS.	NOMS
ACIDES BINAIRES.	Nitracides et ainsi de suite dans l'ordre des corps simples.				
		Oxigène.	Oxigène.	23,26	Acide cyanique.
		Corps binaires.	Cyanogène.	76,74	
		Cyanogène.	Cyanogène.	96,35	Cyanide hydrique.
		Corps simples.	Hydrogène.	3,65	
	Acides ternaires qua ternaires, etc. Oracides et autres.	Principes ou produits immédiats non nitrogénés.	Acide du tartre.		Acide tartrique.
			Acide du succin.		Acide succinique.
			Acide du benjoin.		Acide benzoïque.
			Acide de la fermentation.		Acide acétique.
		Principes ou produits immédiats nitrogénés	Acide dû à l'action du ... sur l'indigo.		Acide indigotique.

BASES SALIFIABLES.

Caractère essentiel : se portent au pôle négatif. *Caractères accessoires :* ramènent au bleu le tournesol
deut, *trit*, etc., *per*.....*ide* ou *ure* selon que l'oxigène ou tout autre corps est l'élément électro-néga-
1° oxibases: *oxide*...*eux* ou *ique*; *oxide sur* ou *sous*....*eux* ou *ique*; 2° autres bases. Qualification . *sesqui*,

	CLASSIFICATION		EXEMPLES	
	CORPS BASIGÈNE.	RAPPORT	CORPS.	PROPORTIONS
BASES BINAIRES	Oxibases, dans lesquelles l'oxigène est l'élément électro-négatif	Oxigène et corps simples.	Oxigène.	26,31
			Zirconium.	73,69
			Oxigène.	46,70
			Aluminium	53,30
			Oxigène	19,90
			Yttrium.	80,10
			Oxigène	31,17
			Glucinium	68,83
			Oxigène	11,84
			Thorium	88,16
			Oxigène	38,71
			Magnésium	61,29
			Oxigène.	28,09
			Calcium.	71,91
			Oxigène	15,45
			Strontium	84,55
			Oxigène.	10,45
			Barium	89,55
		1° d'oxigénation Corps simples	Oxigène	25,58
			Sodium.	74,42
			Oxigène.	55,44
			Lithium.	44,56
			Oxigène	16,95
			Potassium	83,05

Nota 1. Si deux corps ne s'unissent pas dans plusieurs proportions et ne donnent qu'une base salifiable le nom de cette base ne prend pas d'initiale — Dans la nomenclature de Berzélius il prend en outre toujours la finale *ique*.

Nota 2. Les *alcalis* sont des corps qui jouissent par excellence des propriétés basiques, la potasse est l'alcali végétal, la soude l'alcali minéral, et l'ammoniaque l'alcali animal ou volatil. Les *terres* sont après les alcalis les bases les plus puissantes.

Nota 3. L'*ammonium* est un métal hypothétique qu'on suppose formé d'un atome d'hydrogène et d'un atome d'ammoniaque. Ses combinaisons avec les corps simples ont des noms terminés en *ique*, d'après Berzélius. Il ne faut pas les confondre avec les combinaisons d'ammoniaque et de corps simples, les noms de celles-ci sont terminés en *écal* dans la méthode de Berzélius

ACIDES (SUITE).

TURE. FORMULES	NOMENCLATURE PRÉCÉDENTE.	NOMENCLATURE ANCIENNE.
$\dot{cy}^2$	Inconnu.	
cyh	Acide hydrocyanique ou prussique.	Matière colorante du bleu de Prusse, gaz prussien.
$\dot{\overline{T}}$	Acide tatareux.	Acide du tartre.
$\overline{\overline{S}}$	Acide succinique.	Acide du succin; sel volatil de succin.
B	Acide benzoïque.	Fleurs de benjoin; sel volatil de benjoin; sel de benjoin; acide benzoïque.
$\overline{A}$	Acide acéteux.	Vinaigre, esprit de Vénus; vinaigre distillé, vinaigre radical.
$\overline{I}$	Acide indigotique.	Inconnu.

BASES SALIFIABLES.

rougi par un acide, verdissent le sirop de violettes, donnent une saveur urineuse. Nom générique : *prot*, tif. Le nom du corps électro-positif constitue le nom spécifique de la base. *Nomenclature de Berzélius; bi, tri, quadri*, etc., *per*.....ure. Terminaison : *eux* ou *ique*.

NOUVELLE NOMENCLATURE. NOMS.	FORMULES	NOMENCLATURE DE BERZÉLIUS.	NOMENCLATURES PRÉCÉDENTE ET ANCIENNE.
Oxide de zirconium.	$\dddot{zr}^2$	*Oxide* zirconique.	Zircone.
» d'aluminium.	$\ddot{al}^2$	» aluminique.	Alumine; argile pure.
» d'Yttrium.	$\dddot{y}$	» yttrique.	Yttria.
» de glucium.	$\dddot{be}^2$	» glucique.	Glucine.
» de thorium.	$\dot{th}$	» thorique.	Thorine
» de magnésium.	mg	» magnésique.	Magnésie; magnesia usta; magnésie caustique.
Protoxide de calcium.	ca	» calcique.	Chaux, chaux vive.
» de strontium.	$\dot{sr}$	» strontianique	Strontiane.
» de barium	$\dot{ba}$	» barytique.	Baryte; terre pesante
» de sodium.	$\dot{na}$	» sodique.	Soude, alcali minéral; soude caustique; base du sel marin.
» de Lithium.	$\dot{l}$	» lithique.	Lithine.
» de potassium.	$\dot{k}$	» potassique.	Potasse; alcali végétal, pierre à cautère; potasse caustique.

BASES SALIFIABLES.

Nota 4. Berzélius met quelquefois les syllabes *di*, *tri*, *tetra*, etc., devant le nom du corps électro-positif, dans le cas où celui-ci entre pour *deux*, *trois*, *quatre*, etc., atomes dans le composé. Exemples : carbure *di*hydrique ; carbure *tétra*hydrique.

		CLASSIFICATION.		EXEMPLES.	
		CORPS BASIGÈNE.	RAPPORT	CORPS.	PROPORTIONS.
BASES	BINAIRES.	OXIBASES	1° d'oxigénation.	Oxigène.	19,87
			Corps simples	Zinc.	80,13
			1° d'oxigénation	Oxigène.	7,17
			Corps simples	Plomb.	92,83
			2° d'oxigénation.	Oxigène	10,38
			Corps simples.	Plomb.	89,62
			3° d'oxigénation	Oxigène.	13,38
			Corps simples	Plomb.	86,62
			1° d'oxigénation	Oxigène.	22,77
			Corps simples	Fer.	77,23
			2° d'oxigénation	Oxigène.	30,66
			Corps simples	Fer.	69,34
			1° d'oxigénation	Oxigène.	3,80
			Corps simples	Mercure.	96,20
			2° d'oxigénation	Oxigène.	7,32
			Corps simples	Mercure.	92,68
			1° d'oxigénation	Oxigène.	22,43
			Corps simples.	Manganèse.	77,57
			2° d'oxigénation	Oxigène.	30,25
			Corps simples.	Manganèse.	69,75
			3° d'oxigénation	Oxigène.	36,64
			Corps simples.	Manganèse.	63,36
		FLUOBASES, où le fluor est négatif	Fluor	Fluor.	32,39
			Corps simples	Potassium	67,61
				Chlore.	63,36
				Calcium.	36,64
		CHLOROBASES, ou bases dans lesquelles le chlore est négatif	Chlore	Chlore.	34,06
			Corps simples	Barium.	65,94
				Chlore.	60,34
				Sodium.	39,66
				Chlore.	14,88
				Mercure.	85,12
			2° de chloration	Chlore.	25,91
			Corps simples.	Mercure.	74,09
		BROMOBASES, où le brome est négatif	Brome.	Brome.	41,99
			Corps simples	Argent.	58,01
		IODOBASES, où l'iode est négatif.	Iode	Iode.	76,33
			Corps simples	Potassium.	23,67
		SULFOBASES, ou bases dans lesquelles le rôle de corps négatif est joué par le soufre.	1° de sulfuration	Soufre.	7,36
			Corps simples.	Mercure.	92,64
			2° de sulfuration	Soufre.	13,71
			Corps simples	Mercure.	86,29
				Soufre.	37,23
			1° de sulfuration	Fer.	62,77
			Corps simples.	Soufre.	29,11
				Potassium.	70,89
			Soufre.	Soufre.	54
			Corps simples.	Calcium	46
		NITROBASES, etc., dans l'ordre des corps simples.	Nitrogène.	Nitrogène.	82,53
			Corps simples.	Hydrogène.	17,47
	TERNAIRES QUATERNAIRES, etc.	BASES TERNAIRES.	Cyanogène	Cyanogène.	26,089
			Corps simples.	Mercure.	100
			Chlore	Chlore.	66,11
			Corps binaires	Ammonium.	33,89
			Soufre.	Soufre.	46,99
			Corps binaires.	Ammonium.	53,01
		ALCALOÏDES, ou bases salifiables quaternaires du règne organique.	Les noms des alcaloïdes sont unitoniques et terminés en *ine*.	Principe actif du quinquina.	

BASES SALIFIABLES (SUITE).

NOUVELLE NOMENCLATURE. NOMS.	FORMULES.	NOMENCLATURE DE BERZÉLIUS.	NOMENCLATURES PRÉCÉDENTE ET ANCIENNE.
Oxide de zinc.	zn	*Oxide* zincique.	Oxide de zinc sublimé; laine ou coton phylosophique, fleurs de zinc; pompholix, nihil album; lapis calaminaris preparatus
Protoxide de plomb.	pb	» plombique.	Plumbum ustum, massicot, litharge.
Deutoxide de plomb.	pb²	*Suroxide* plombeux.	Minium.
Tritoxide de plomb.	pb	» plombique.	Oxide puce de plomb.
Protoxide de fer.	fe	Oxide ferreux.	
Deutoxide de fer.	fe²	» ferrique.	Colcothar; hæmatites lapis.
Protoxide de mercure.	hg²	» mercureux.	Éthiops per se.
Deutoxide de mercure.	hg	» mercurique.	Précipité rouge ou per se, oxidum hydrargyri compistum.
Protoxide de manganèse.	mn	» manganeux.	Chaux blanche de manganèse.
Deutoxide de manganèse	mn²	» manganique.	
Peroxide de manganèse.	mn	*Suroxide* de manganèse.	Magnésie noire, savon des verriers; pierre de Perigueux
Fluorure de potassium.	f²k	*Fluorure* potassique.	Fluate de potasse; fluor tartareux, tartre spathique
Chlorure de calcium.	cl² ca	*Chlorure* calcique.	Muriate ou hydrochlorate de chaux; eau mère du sel marin, sel marin calcaire; sel ammoniac fixe.
» de barium.	cl² ba	» barytique.	Muriate ou hydrochlorate de baryte; sel marin barotique.
» de sodium.	cl² na	» sodique.	Sel marin, sel gemme; sel de cuisine, muriate ou hydrochlorate de soude.
Protochlorure de mercure.	cl hg	» mercureux.	Mercure doux, calomel, aquila alba, mitigata, cœlestis ou mercurii; draco mitigatus, mercurius loticus ou calomelanicus, panacée mercurielle, manna cœlestis, metallorum ou mercurii, etc., sublimé doux.
Deutochlorure de mercure.	cl² hg	» mercurique.	Sublimé corrosif; muriate de merc. corrosif, sel marin de merc. avec excès d'acide, etc.
Bromure d'argent.	br² ag	Bromure argentique.	Hydrobromate d'argent.
Iodure de potassium.	i²k	Iodure potassique.	Hydriodate de potasse.
Protosulfure de mercure	s hg²	Sulfure mercureux.	Éthiops minéral; oxide de mercure sulfuré noir.
Deutosulfure de mercure.	s hg	» mercurique.	Cinabre; oxide de mercure sulfuré rouge, vermillon, cinabaris artificialis ou factitia in massis, cinabaris nativa.
Sulfure de fer.	s fe	» ferrique.	Pyrite de fer artificielle.
» de potassium	sk	» potassique.	Foie de soufre à base d'alcali végétal.
» de calcium.	s ca	» calcique.	Foie de soufre calcaire.
Nitrure d'hydrogène.	nh³	Ammoniaque.	Ammoniaque; alcali volatil caustique, alcali volatil fluor, esprit volatil de sel ammoniaque.
Cyanure de mercure.	cy² hg	Cyanure mercurique	Prussiate de mercure.
Chlorure d'ammonium.	clham	Chlorure ammonique.	Muriate, hydrochlorate ou chlorhydrate d'ammoniaque; sel ammoniac; salmiac.
Sulfure d'ammonium.	sh² am²	*Sulfhydrate* ammonique.	Hydrosulfate ou sulfhydrate d'ammon.; sulfure ammoniacal, liqueur fumante de Boile, foie de soufre alcalin volatil.
Quinine.		Quinées.	

SELS.

Combinaisons d'acides et de bases. Leurs noms se composent de ceux des acides dans lesquels lorsque l'*acide* est un *oxacide*, et l'on supprime seulement la terminaison *ide* lorsque l'*acide*

	CLASSIFICATION	EXEMPLES. CORPS	POIDS POUR 100 PARTIES	NOUVELLE NOMENCLATURE. NOMS.
Nota. Les acides qui renferment de l'eau donnent avec l'ammoniaque des sels qu'on peut considérer comme renfermant de l'oxide d'ammonium. L'acide sulfureux et [illegible] seuls, [illegible] encore combinés avec l'ammoniaque et qui produisent par conséquent des sels ammoniacaux [illegible]	SELS ATOMIQUES SIMPLES — Oxisels — Oxacides — Oxibases	*Acide hyposulfureux* Protoxide de calcium Eau.	36,71 [illegible] 71 [illegible]	*Hyposulfite* de protoxide de calcium
		Acide sulfureux Protoxide de potassium	[illegible] [illegible]	*Sulfite* de protoxide de potassium
		Acide hyposulfurique Protoxide de calcium	[illegible] 45 [illegible]	*Hyposulfate* de protoxide de calcium
		Acide sulfurique Protoxide de potassium	[illegible] [illegible]	*Sulfate* de protoxide de potassium
		Acide sulfurique Protoxide de fer	[illegible] [illegible] 71	*Sulfate* de protoxide de fer
		Acide sulfurique Deutoxide de cuivre	[illegible] [illegible]	» de deutoxide de cuivre
		Acide sulfurique Oxide de zinc	[illegible] [illegible]	» d'oxide de zinc.
		Acide sulfurique Oxide de magnésium	[illegible] 34,02	» d'oxide de magnésium
		Acide sulfurique Protoxide de barium	34,[illegible] 65,63	» de protoxide de barium.
		Acide sulfurique Protoxide de sodium	[illegible] 43,82	*Sulfate* de protoxide de sodium.
		Acide sulfurique. Oxide d'aluminium	70,17 [illegible]	*Sulfate* d'oxide d'aluminium
		Acide nitrique Protoxide de potassium	53,44 46,[illegible]	*Nitrate* de protoxide de potassium
		Acide nitrique. Protoxide de barium.	41,44 58,56	*Nitrate* de protoxide de barium
		Acide nitrique. Oxide de bismuth	40,[illegible] 59,[illegible]	*Nitrate* d'oxide de bismuth
		Acide nitrique Oxide d'argent	32,4 67,6	» d'oxide d'argent
		Acide nitrique Protoxide de mercure Eau	19,[illegible] 71,[illegible] [illegible] 37	» de protoxide de mercure.
		Acide nitrique. Deutoxide de mercure	33,1[illegible] 66,8[illegible]	*Nitrate* de deutoxide de mercure
		Acide nitrique. Tritoxide de nitrogène. (Voir Observations.)	[illegible],96 41,04	*Nitrate* de tritoxide de nitrogène.
		Acide manganeux (Voir Observations.) Protoxide de manganèse.	27,52 72,48	*Manganite* de protoxide de manganèse
		Acide ferrique. (Voir Observations.) Protoxide de fer	28,20 71,80	*Ferrate* de protoxide de fer
		Acide carbonique. Protoxide de potassium.	31,91 68,09	*Carbonate* de protoxide de potassium
		Acide carbonique Protoxide de sodium	41,42 58,58	*Carbonate* de protoxide de sodium.
		Acide carbonique. Protoxide de calcium	43,71 56,29	*Carbonate* de protoxide de calcium
		Acide carbonique Protoxide de plomb	16,48 83,52	*Carbonate* de protoxide de plomb.

SELS.

on a changé en *ite* ou *ate* les finales *eux* ou *ique* et de ceux des bases. Le mot *acide* s'omet
n est pas un *oxacide*.

TURE. FORMULES.	NOMENCLATURE DE BERZÉLIUS.	NOMENCLATURES PRÉCÉDENTE ET ANCIENNE.
$\dot{s}\,ca + 8aq$	*Hyposulfite* calcique.	Hyposulfite de chaux.
$\ddot{s}\,\dot{k}$	*Sulfite* potassique	Sulfite de potasse, sel sulfureux de Stahl.
$\ddot{\ddot{s}}\,\dot{c}a$	*Hyposulfate* calcique.	Hyposulfate de chaux.
$\dddot{s}\,\dot{k}$	*Sulfate* potassique.	Sulfate de potasse, sel de duobus, vitriol de potasse, tartre vitriolé, arcanum duplicatum, sel polychreste de Glaser.
$\dddot{s}\,\dot{f}e$	» ferreux.	Sulfate de fer; vitriol martial, verd, ou de fer, couperose verte.
$\dddot{s}\,\dot{c}u$	» cuivrique.	Sulfate de cuivre; vitriol bleu, de Chypre, de cuivre, ou de Vénus, couperose bleue
$\dddot{s}\,\dot{z}n$	» zincique.	Sulfate ou vitriol de zinc, vitriol blanc ou de Goslard, couperose blanche.
$\dddot{s}\,\dot{m}g$	» magnésique.	Sulfate de magnésie; vitriol magnésien; sel cathartique amer, d'Epsom, de canal, de Seydschutz ou de Sedlitz
$\dddot{s}\,\dot{b}a$	» barytique.	Sulfate de baryte; spath pesant, vitriol barotique
$\dddot{s}\,\dot{n}a$	» sodique.	Sulfate ou vitriol de soude, sel de Glauber
$^{3}\dddot{s}\,\dddot{a}l$	» aluminique	Sulfate d'alumine, vitriol d'argile.
$\ddot{\ddot{n}}\,\dot{k}$	*Nitrate* potassique.	Nitrate de potasse; nitre; salpêtre.
$\ddot{\ddot{n}}\,\dot{b}a$	» barytique	Nitrate de baryte; nitre de terre pesante, nitre barotique.
$^{3}\ddot{\ddot{n}}\,\dddot{b}i$	» bismuthique.	Nitrate de bismuth, nitre de bismuth.
$\ddot{\ddot{n}}\,\dot{a}g$	» argentique	Nitrate d'argent; nitre lunaire, nitre d'argent; cristaux de lune; pierre infernale.
$\ddot{\ddot{n}}\,\dot{h}g^{2} + 4aq$	» mercureux	Nitre mercuriel ou de mercure.
$\ddot{\ddot{n}}\,\dot{h}g$	» mercurique.	Nitre mercuriel ou de mercure, eau mercurielle.
$\ddot{\ddot{n}} + \ddot{n}$	*Acide* nitroso nitrique	Acide nitreux des Français, acide nitrique fumant; acide nitrique rutilant, phlogistiqué ou fumant, esprit de nitre fumant.
$\dot{m}n^{2} + \dot{m}n$	Oxide manganoso-manganique.	Tritoxide de manganèse.
$\ddot{f}e^{2} + \dot{f}e$	Oxide ferroso-ferrique.	Oxide de fer noir, éthiops martial.
$\ddot{c}\,\dot{k}$	*Carbonate* potassique.	Carbonate de potasse; sel fixe de tartre, alcali fixe végétal ou fixe végétal aéré; tartre crayeux ou méphitique; méphite de potasse, nitre fixé par lui-même; alkaest de Vanhelmont.
$\ddot{c}\,\dot{n}a$	» sodique.	Carbonate ou cristaux de soude; natrum ou natron, base du sel marin; alcali marin ou minéral, soude crayeuse, aérée ou effervescente, méphite de soude.
$\ddot{c}\,\dot{c}a$	» calcique	Carbonate de chaux ou calcaire; craie, pierre calcaire, méphite calcaire; terre calcaire effervescente, spath calcaire, crème de chaux.
$\ddot{c}\,\dot{p}b$	» plombique	Carbonate de plomb, craie de plomb, plomb spathique, méphite de plomb, céruse, blanc de plomb, blanc de Krems, etc.

SELS (SUITE).

		CLASSIFICATION	EXEMPLES.		NOUVELLE NOMENCLA
			CORPS.	PROPORTIONS.	NOMS.
SELS ATOMIQUES SIMPLES.	OXISELS.	Oxacides + Oxibases.	*Acide* carbonique. Oxide de magnésium.	51,59 48,41	*Carbonate* d'oxide de magnésium
			Acide carbonique. Protoxide de fer.	38,53 61,47	*Carbonate* de protoxide de fer
			Acide arsenieux. Protoxide de potassium.	48,66 51,34	*Arsénite* de protoxide de potassium
			Acide chloreux Protoxide de calcium.	67,3 32,7	*Chlorite* de protoxide de calcium
			Acide chloreux Protoxide de potassium.	55,4 44,6	*Chlorite* de protoxide de potassium.
		» + Fluobases.	Peu connus.		
		» + Chlorobases.	*Acide* mercurique. (voir Obs.) Chlorure d'ammonium	80,31 19,69	*Mercurate* de chlorure d'ammonium.
		» + Bromobases, etc.			
		» + Nitrobases, etc.	*Acide* carbonique (sans eau). Ammoniaque.	127,84 100	*Carbonate* d'ammoniaque
	FLUOSELS.	Fluacides + Fluobases.	*Fluoride* borique. Fluorure de potassium.	51,55 48,45	*Fluoborate* de fluorure de potassium
		» + Oxibases.	*Fluoride* cuivrique Deutoxide de cuivre. Eau	53,29 41,96 4,75	*Fluocuivrate* de deutoxide de cuivre.
		» + Chlorobases, etc.			
	CHLOROSELS.	Chloracides + Chlorobases.	*Chloride* platineux. Chlorure de potassium.	47,05 52,95	*Chloroplatinite* de chlorure de potassium.
			Chloride platinique. Chlorure de potassium.	52,97 47,03	*Chloroplatinate* de chlorure de potassium.
			Chloride mercurique Chlorure d'ammonium.	88,6 11,4	*Chloromercurate* de chlorure d'ammonium.
		» + Oxibases.	*Chloride* stanneux. Protoxide d'étain. Eau.	52,90 37,55 9,55	*Chlorostannite* de protoxide d'étain.
		» + Fluobases, etc.			
	BROMOSELS.				
	SULFOSELS.	Sulfacides + Sulfobases, etc.	*Sulfide hypoantimonieux.* Protosulfure de potassium.	76,24 23,76	*Hyposulfantimonite* de protosulfure de potassium
	etc., dans l'ordre des corps simples.		*Acide* acétique. Protoxide de plomb.	31,56 68,44	*Acétate* de protoxide de plomb.
	SELS A ACIDES TERNAIRES, QUATERNAIRES, ETC., D'ORIGINE ORGANIQUE.		*Acide* acétique. Deutoxide de cuivre. Eau	51,39 39,61 9,00	*Acétate* de deutoxide de cuivre.
			Acide acétique. Protoxide de potassium.	52,16 47,84	*Acétate* de protoxide de potassium.
			Acide acétique Protoxide de sodium. Eau.	37,64 22,87 39,49	*Acétate* de protoxide de sodium.
			Acide acétique (avec de l'eau). Ammoniaque	85,8 14,2	*Acétate* d'ammoniaque ou d'oxide d'ammonium.
			Acide oxalique Protoxide de potassium.	43,43 56,57	*Oxalate* de protoxide de potassium.
			Acide tartrique. Protoxide de potassium.	68,66 41,34	*Tartrate* de protoxide de potassium
			Acide tartrique. Protoxide d'antimoine	30,27 69,73	*Tartrate* de protoxide d'antimoine.

SELS (SUITE).

TURE. FORMULES.	NOMENCLATURE DE BERZÉLIUS	NOMENCLATURES PRÉCÉDENTE ET ANCIENNE.
$\dot{c}\,mg$	*Carbonate* magnésique.	Carbonate de magnésie; magnésie blanche, aérée de Bergman, crayeuse ou effervescente, craie magnésienne, méphite de magnésie, terre muriatique de Kirvan, poudre du comte de Palme ou de Santinelli, terre magnésienne.
$\ddot{c}\,\dot{fe}$	» ferreux.	Carbonate ou rouille de fer; safran de Mars apéritif; fer aéré; craie martiale, méphite martial.
$\dot{as}^2\,k$	*Arsénite* potassique.	Arsénite de potasse, sel neutre arsénical de Macquer; arséniate acidule de potasse, liqueur arsénicale, foie d'arsenic.
$\dot{cl}^2\,\dot{ca}$	*Chlorite* calcique	Chlorure de chaux.
$\ddot{cl}^2\,k$	» potassique.	Chlorure de potasse; liqueur de Javelle.
$\dot{hg}+clham$	*Chlorure* ammonico-mercurique *basique*.	Mercure cosmétique, mercure précipité blanc; hydrargyrum ammoniato-muriaticum.
$\ddot{c}\,am$	*Carbonate* ammoniacal.	Craie ammoniacale, sel ammoniacal crayeux; alcali volatil concret; méphite ammoniacal, sel volatil d'Angleterre.
f^3b+f^2k	*Fluorure* borico-cuivrique	Fluoborate de cuivre.
$f^2cu+\dot{cu}+\frac{1}{2}aq$	*Fluorure basique* de cuivre ou cuivrique.	Oxifluorure de cuivre; fluate de cuivre avec excès de base; Vénus spathique avec excès de chaux.
cl^2pt+cl^2k	*Chlorure* platinoso-potassique.	Chlorure de platine et de potassium.
cl^4pt+cl^2k	*Chlorure* platinico-potassique.	Chlorure de platine et de potassium, muriate de platine et de potasse; sel marin de platine et d'alcali végétal.
$cl^2hg+clham$	*Chlorure* mercurico-ammonique	Sel Alembroth, de la sagesse ou de la science, hydrochlorate de mercure et d'ammoniaque.
$cl^2sn+sn+2aq$	*Chlorure* stanneux *basique*.	Oxichlorure d'étain; muriate d'étain basique ou avec excès de base, sel marin de Jupiter avec excès de chaux.
s^3sb^2+sk	*Hyposulfantimonite* potassique.	Foie d'antimoine
$\bar{A}\,pb$	*Acétate* plombique.	Acétate de plomb, acète de plomb; vinaigre de Saturne; sel ou sucre de Saturne.
$\bar{A}\,cu+aq$	» cuivrique.	Acétate de cuivre, acète de cuivre, verdet, verdet distillé du commerce; cristaux de Vénus.
$\bar{A}\,k$	» potassique.	Acétate de potasse; acète de potasse; terre foliée de tartre.
$\bar{A}\,\dot{na}+6aq$	» sodique.	Acétate de soude, acète de soude, sel acéteux minéral; terre foliée minérale, terre foliée cristallisable.
$\bar{A}\,am$	» ammonique.	Acétate d'ammoniaque; acète ammoniacal; sel acéteux ammoniacal, esprit de Mendererus.
$\overline{OX}\,\dot{k}$	*Oxalate* potassique.	Oxalate de potasse.
$\bar{T}\,k$	*Tartrate* potassique.	Tartrate de potasse; tartre soluble; tartre tartarisé; tartre de potasse, sel végétal.
$\bar{T}\,\dot{sb}^2$	» antimonique.	Tartrate d'antimoine.

SELS (SUITE).

	CLASSIFICATION	EXEMPLES — CORPS	EXEMPLES — PROPORTIONS	NOUVELLE NOMENCLA[TURE] — NOMS
SELS SIMPLES AVEC EXCÈS		*Double dose d'acide sulfurique* Protoxide de potassium	62,21 37,0.	*Bisulfate* de protoxide de potassium
		Double dose d'acide chromique Chlorure de potassium	[illegible] 48,17	*Bichromate* de chlorure de potassium
		Triple dose de chlorure antimonique Protoxide d'antimoine	82,[illegible] 18,00	*Trichlorantimoniate* de protoxide d'antimoine
		Double dose d'acide oxalique Protoxide de potassium Eau	[illegible],33 36,[illegible] 6	*Bioxalate* de protoxide de potassium
		Quadruple dose d'acide oxalique Protoxide de potassium Eau	66,15 21,[illegible] 12,62	*Quadroxalate* de protoxide de potassium
	D'ACIDE OU SURSELS. Leurs noms se composent de ceux des sels atomiques de même nature précédés de l'une ou l'autre des initiales *bi*, *sesqui*, *tri*, *quadri*, etc., suivant que dans les sels à oxygène les quantités d'acide à la base sont 2, 1 1/2, 3, 4, etc., fois plus grandes que dans les sels atomiques.	*Double dose d'acide antimonique* Protoxide de potassium	[illegible] [illegible]	*Biantimoniate* de protoxide de potassium
		Double dose d'acide tartrique Protoxide de potassium Eau	[illegible] [illegible],82 [illegible]	*Bitartrate* de protoxide de potassium
		Double dose de chloride aurique Chlorure de sodium Eau	76,32 14,[illegible] 9,00	*Bichloraurate* de chlorure de sodium
		Quadruple dose de cyanide hydrique Protocyanure de fer (Voir Observations.)	[illegible] 59,[illegible]	*Quadricyanhydrate* de protocyanure de fer
		Triple dose de cyanide hydrique Percyanure de fer (Voir Observations.)	30,44 69,56	*Tricyanhydrate* de percyanure de fer.
		Double dose de fluoride hydrique Fluorure de bore (Voir Observations.)	34,20 [illegible]	*Bifluorhydrate* de fluorure de bore
		Chloride cuivrique *Triple dose de deutoxide de cuivre*	[illegible] [illegible]	*Soustrichlorocuivrate* de deutoxide de cuivre
		Sulfide ferrique *Double dose de sulfure de fer*	[illegible] [illegible],31	*Sousbisulfoferrate* de sulfure de fer.
		Sulfide ferrique *Sextuple dose de sulfure de fer*	18,61 81,39	*Soushexasulfoferrate* de sulfure de fer
	DE BASE OU SOUSSELS. Leurs noms résultent de ceux des sels atomiques précédés de l'une ou l'autre des prépositions *soussesqui*, *sousbi*, *soustri*, etc., suivant que les quantités de base à l'acide sont 1 1/2, 2, 3, etc. fois plus grandes que dans les sels atomiques correspondants. Berzelius place les prépositions *bi*, *tri*, etc. devant le nom spécifique.	*Chloride plombique* *Double dose de protoxide de plomb*	35,38 [illegible]	*Sousbichloroplombate* de protoxide de plomb.
		Chloride plombique *Triple dose de protoxide de plomb*	32,05 67,95	*Soustrichloroplombate* de protoxide de plomb
		Chloride plombique *Heptuple dose de protoxide de plomb*	15,11 84,89	*Sousheptachloroplombate* de protoxide de plomb
		Cyanide ferreux *Double dose de cyanure de potassium.* Eau	25,97 61,53 12,50	*Sousbicyanoferrate* de cyanure de potassium
		Cyanide ferrique 1 1/2 *atome de cyanure de potassium*	40,41 59,59	*Soussesquicyanoferrate* de cyanure de potassium

SELS (SUITE).

TURE. FORMULES.	NOMENCLATURE DE BERZELIUS.	NOMENCLATURES PRÉCÉDENTE ET ANCIENNE.
$^{2}\dot{s}\ k$	*Bisulfate* potassique.	Sulfate acide ou acidule de potasse.
$^{2}\dot{cr} + cl^{2}k$		Inconnu.
$3\ cl^{6}\ sb + \ddot{sb}^{2}$	Chlorure antimonique *basique.*	Oxichlorure d'antimoine; muriate d'antimoine basique; poudre d'Algaroth; oxide d'antimoine par l'acide muriatique.
$^{2}\overline{OX}\ k + aq$	*Bioxalate* potassique.	Oxalate acide ou acidule de potasse; sel d'oseille du commerce.
$^{4}\overline{OX}\ k + 4\ aq$	*Quadroxalate* potassique.	Id.
$^{2}\dot{sb}\ ^{2}\dot{k}$	*Biantimoniate* potassique.	Biantimoniate de potasse; antimoine diaphorétique lavé (? Berzélius croit qu'il contient de l'antimonite.)
$^{4}\overline{T}\ k + aq$	*Bitartrate* potassique.	Tartrate acide ou acidule de potasse, tartre purifié; crème de tartre, cristaux de tartre.
$2\ cl^{6}au + cl^{2}na\ ^{4}aq$	Chlorure aurico-sodique.	Muriate d'or et de soude; sel de Chrestien.
$4\ cyh + cy^{2}fe$	Cyanide hydrique et *ferreux*	Acide hydro*ferro*cyanique, acide des prussiates triples.
$3\ cyh + cy^{6}fe$	Cyan*ide* hydr*ique* et *ferrique.*	Id.
$2\ fh + f^{6}b$	Fluor*ide* hydr*ique* et bor*ique.*	Acide hydrofluoborique
$cl^{4}\ cu + cu$	Chlorure de cuivre *tribasique.*	Oxichlorure de cuivre, muriate de cuivre basique, sel marin de Vénus avec excès de chaux, vert de Brunswick.
$s^{4}\ fe + 2sfe$	*Sulfoferrate biferreux.*	Sulfure de fer; pyrite magnétique, Mars sulfuré.
$s^{4}\ fe + 6sfe$	*Sulfoferrate hexaferreux.*	Id.
$cl^{2}\ pb + 2pb$	Chlorure plombique *bibasique.*	Oxichlorure de plomb; muriate basique de plomb, sel marin de Saturne avec excès de chaux.
$cl^{2}\ pb + 3\dot{pb}$	Chlorure plombique *tribasique.*	Id.
$cl^{2}\ pb + 7\dot{pb}$	Chlorure plombique *heptabasique.*	Id; jaune de Cassel
$cy^{2}\ fe + 2cy^{2}\ k$	Cyanure *ferroso*-potassique.	Prussiate de potasse ferrugineux saturé; alcali prussien; lessive du sang, kali zooticum ou borussicum venale; prussiate jaune de potasse, cyanure double de potassium et de fer
$cy^{6}\ fe + 1{,}5cy^{2}k$	Cyanure ferrico-potassique.	Prussiate rouge de potasse.

SELS (SUITE).

CLASSIFICATION.		EXEMPLES. CORPS.	PROPORTIONS.	NOUVELLE NOMENCLA[TURE]. NOMS.
SELS SIMPLES	AVEC EXCÈS DE BASE.	*Cyanide ferrique.*	31,58	*Soussesquicyanoferrate* de protocyanure de fer.
		1 1/2 *atome* de protocyanure de fer.	31,03	
		Eau	17 39	
		Acide hypoantimonieux	33.31	*Sousbihypoantimonite* de protosulfure d'antimoine.
		Double dose de protosulfure d'antimoine	66,69	
		Chloride mercurique.	20	*Souspentachloromercurate* de deutoxide de mercure.
		Quintuple dose de deutoxide de mercure.	80	
		Acide phosphorique.	53,30	*Sousbiphosphate* de protoxide de sodium
		Double dose de protoxide de sodium.	46,70	
		Acide phosphorique.	48,34	*Sousphosphate* de protoxide de calcium.
		Protoxide de calcium.	51,66	
		Acide acétique.	13,33	*Soustriacétate* de protoxide de plomb.
		Triple dose de protoxide de plomb.	86,67	
		Acide nitrique.	13,96	*Sousnitrate* d'oxide de bismuth.
		Oxide de bismuth.	81,40	
		Eau.	4,64	
SELS DOUBLES, TRIPLES, ETC.	SELS RÉSULTANT DE L'UNION DE DEUX OU PLUSIEURS SELS ATOMIQUES SIMPLES. Les règles de la nomenclature actuelle paraissent être en défaut pour désigner ces sels. Lorsque le sel double ne contient qu'un acide, Berzélius combine ensemble et réduit en un seul les noms des deux bases : de sorte qu'il dit ferroso-potassique ou ferrico-potassique suivant que le fer, par exemple, combiné avec la potasse et un acide, se trouve au minimum ou au maximum d'oxidation, de chloration, etc. Il dirait, par exemple, ferroso-bipotassique ou ferroso-tripotassique, s'il y avait deux ou trois atomes d'oxide, de chlorure, etc., de potassium.	Sulfate d'oxide d'aluminium.	36,15	Sulfate d'oxide d'aluminium et de protoxide de potassium
		Sulfate de protoxide de potassium.	18,39	
		Eau.	45,40	
		Carbonate de protoxide de calcium.	54	Carbonate de protoxide de calcium et d'oxide de magnésium.
		Carbonate d'oxide de magnésium	40	
		Tartrate de protoxide de potassium.	54	Tartrate de protoxide de potassium et de protoxide de sodium.
		Tartrate de protoxide de sodium.	46	
		Quadritartrate de protoxide de potassium.	45,24	Le nom manque.
		Bihypoantimonite de protoxide de potassium.	49,62	
		Eau	5 14	
		Bitartrate de protoxide de potassium.	84.32	Id.
		Borate de soude.	15,68	
		Tartrate de deutoxide de fer.	Inc.	Id.
		Ferrate de protoxide de potassium.		
		Sulfate d'ammoniaque.	46,53	Id.
		Cuprate d'ammoniaque.	46,16	
		Eau.	7,31	
		Nitrate d'ammoniaque.	7,74	*Sousnitrate* d'ammoniaque et de protoxide de mercure.
		Protoxide de mercure.	2,46	

SELS (SUITE).

…TURE. FORMULES.	NOMENCLATURE DE BERZÉLIUS.	NOMENCLATURES PRÉCÉDENTE ET ANCIENNE.
$cy^{6}fe + 1,5cy^{6}fe$	*Cyanure ferrico-ferreux.*	Prussiate de fer; bleu de Prusse; bleu de Berlin.
$\dot{s}b^{2} + 2s^{3}sb^{2}$	*Oxisulfure* antimonique.	Safran d'antimoine; antimoine oxidé sulfuré, Rothspiesglanzerz; crocus antimonii ou metallorum.
$cl^{2}hg + {}^{4}\dot{h}g$	Chlorure mercurique *pentabasique.*	Oxichlorure ou muriate basique de mercure, sel marin de mercure avec excès de chaux; aqua phagedænica.
$\dddot{p}\ {}^{2}na$	Phosphate sodique.	Phosphate de soude, phosphate sursaturé de soude; sel admirable perlé.
${}^{2}\dddot{p}\ {}^{3}ca$	*Sousphosphate* calcique.	Phosphate de chaux ou calcaire; terre des os ou animale.
$\bar{A}\ {}^{3}pb$	Acétate triplombique.	Sousacétate de plomb; acéte de plomb; vinaigre de Saturne, sel ou sucre de Saturne.
${}^{5}\ddot{n}\ {}^{4}bi^{4} + 6aq$	*Sousnitrate* bismuthique.	Sousnitrate de bismuth, oxide de bismuth blanc par l'acide nitrique; magistère de bismuth, blanc de fard.
${}^{3}\dddot{s}\ al^{2} + \dddot{s}\ k + 24\ aq$	*Sulfate* aluminico-potassique.	Sulfate d'alumine et de potasse; alun; vitriol d'argile; alun de potasse.
$\ddot{c}\ ca + \ddot{c}\ mg$	Carbonate calcico-magnésique.	Carbonate de chaux et de magnésie, dolomie; calcaire magnésien.
$\bar{T}\ \dot{k} + \bar{T}\ \dot{na}$	Tartrate potassico-sodique.	Tartrate de potasse et de soude; sel de Seignette; tartarus natronatus; sel polychreste de la Rochelle.
${}^{3}\bar{T}\ \dot{k} + {}^{2}\ddot{sb}^{2}\ k + 4\ aq$	Tartrate potassico-antimonique.	Tartrate de potasse et d'antimoine, tartarus stibiatus ou tartarus emeticus; émétique; tartre tartarisé, tenant antimoine.
${}^{2}\bar{T}\ \dot{k} + \dddot{b}\ na$		Tartrate de potasse et borate de soude; tartarus boraxatus; crème de tartre soluble.
[illegible]	Tartrate ferrico-potassique.	Tartrate de potasse et de fer; tartarus ferruginosus, martiatus, ou chalybeatus, tartre martial soluble.
$\dddot{s}am + \dot{c}uam + aq$	*Sulfate* cuprico-ammoniacal, sulfate cuprico-ammoniacal tribasique.	Sulfate de cuivre et d'ammoniaque; cuivre ammoniacal.
$\ddot{n}\ {}^{2}am + {}^{2}hg^{2}$	*Sousnitrate* ammonico mercureux.	Mercure soluble d'Hahnemann; mercure oxidulé noir.

(SUITE).

OBSERVATIONS.

Une *base* salifiable peut prendre quelquefois une *tenue acide*, se polariser vers une autre *base* et la neutraliser. Exemple : peroxide de fer vis-à-vis du protoxide de fer ; cette combinaison ou éthiops martial devra porter le nom de *ferrate de protoxide de fer*. De même un acide peut jouer quelquefois le rôle de base. L'eau s'unissant à un acide devient une base qu'on désigne par l'expression *hydrate*. Exemple : acide sulfurique *hydraté*, combinaison définie d'acide sulfurique et d'eau. Mais l'eau s'unissant à une base joue le rôle d'acide sous le nom d'*hydrate*. Exemple : *hydrate* de potasse, combinaison définie de potasse et d'eau. *En général*, les corps composés susceptibles de combinaisons ultérieures peuvent, comme les corps simples, former une série telle, que chaque corps, à partir du premier, soit électro-négatif (acide) par rapport à ceux qui le suivent, et électro-positif (basique) par rapport à ceux qui le précèdent, et le nom de chaque composé résultera des rôles dévolus aux corps que l'on compare. *Néanmoins*, quelques-uns de ces corps s'unissent, à l'instar des corps simples, à d'autres corps, pour donner soit des acides soit des bases salifiables. Exemple : *cyanogène*, combinaison de nitrogène et de carbone. Ces corps se placent dans les rangs des corps simples dont ils partagent le nom univoque et le symbole. Ainsi le cyanogène prend souvent pour symbole l'expression *cy*.

L'existence de l'ammonium n'étant qu'hypothétique nous lui avons consacré le symbole *h am*.

PREMIÈRE PARTIE.

ANALYSE QUALITATIVE.

ADDITIONS ET CORRECTIONS.

Page 4, première colonne : Après la quatrième ligne en descendant, lisez le passage qui se trouve sur la page 175, première colonne, depuis la quatorzième ligne en descendant jusqu'à la trentième.

Page 23, à l'entête et au titre dans la deuxième colonne, lisez : OXIDES DE NICKEL au lieu de : OXIDE DE NICKEL.

Page 31, deuxième colonne en descendant, lignes vingt-cinq et trente, au lieu de : *chlorure ferroso* ou *ferrico-potassique*, lisez : *cyanure ferroso* ou *ferrico-potassique*.

Page 41, deuxième colonne, dernière ligne en descendant, au lieu de : *chlorure mercurique*, lisez : *cyanure mercurique*.

Page 48, première colonne, ligne onzième en remontant, au lieu de : *acide sulfurique*, lisez : *acide nitrique*.

Page 100, première colonne, ligne quatrième en remontant, lisez : *sulfate cuivrique*, au lieu de : *sulfide cuivrique*.

Page 175, première colonne ; au lieu du passage transporté à la page 4, lisez :

« J'ai déjà rapporté à la page 4, que, dans certaines circonstances, le fil de platine peut seul communiquer une couleur faiblement jaunâtre à la flamme du chalumeau. »

MANUEL

D'ANALYSE CHIMIQUE.

PREMIÈRE DIVISION.

DE LA MANIÈRE DONT LES SUBSTANCES SIMPLES ET LEURS COMBINAISONS SIMPLES SE COMPORTENT AVEC LES RÉACTIFS.

QUAND on veut se livrer à des analyses *qualitatives*, c'est-à-dire à des recherches chimiques sur la nature des corps, il est nécessaire d'acquérir une connaissance précise de la manière dont les substances qui sont l'objet de ces recherches se comportent à l'égard des *réactifs*. J'ai bien indiqué, dans la seconde Division de ce volume, quelle est la marche qu'on doit suivre pour découvrir les principes constituans qui entrent dans les combinaisons simples ou dans les combinaisons composées. Cependant, lorsqu'on croit avoir trouvé ces principes, il faut encore, par des essais faits à l'aide de plusieurs réactifs, se convaincre de l'exactitude du résultat auquel on est arrivé. Il va donc être question, dans cette première Division des corps simples, du plus grand nombre de leurs combinaisons les plus simples, particulièrement de celles qu'ils contractent avec l'oxigène, et de la manière dont les uns et les autres se comportent avec les réactifs les plus usités. A l'égard de ces derniers, j'ai signalé de préférence ceux avec lesquels la substance produit des réactions caractéristiques, et qui peuvent, par conséquent, la faire distinguer des corps ayant de la ressemblance avec elle.

Comme la présence de matières organiques modifie souvent l'action des réactifs sur les corps inorganiques, j'ai indiqué la manière dont on doit s'y prendre dans ce cas pour arriver à des résultats analytiques certains.

I. DES BASES.

1. POTASSE.

Dans l'état de pureté, la potasse a une couleur blanche, et l'eau la dissout très-aisément, par la caléfaction. Cette dissolution, même étendue, a une saveur très-caustique, dissout la peau de la langue, et colore fortement en bleu le papier de tournesol rouge. La potasse tombe en déliquescence à l'air, attire l'acide carbonique contenu dans l'atmosphère, se convertit peu à peu en carbonate potassique, et finit par passer à l'état de bicarbonate. Sa dissolution dans l'eau produit alors, quand on la sursature avec des acides, une effervescence qui est due à un dégagement de gaz acide carbonique. La potasse, chauffée dans un vase d'argent, entre en fusion avant d'avoir atteint la chaleur rouge, et elle se dissout dans l'alcool, lorsqu'elle est exempte d'acide carbonique.

La présence de la potasse dans une dissolution aqueuse est indiquée par les substances suivantes :

Une dissolution concentrée d'*acide tartrique*, mise en excès dans une dissolution concentrée de potasse, produit sur-le-champ un précipité cristallin de bitartrate potassique difficile à dissoudre. Lorsque la dissolution de potasse est étendue, ce précipité ne se forme qu'au bout d'un certain laps de temps. Cependant plus il paraît tard, et plus aussi il est manifestement cristallin. Un excès d'un acide fort, par exemple d'acide hydrochlorique, d'acide nitrique, d'acide sulfurique, ou aussi d'une dissolution d'acide oxalique, dissout le précipité. Mais celui-ci ne disparaît pas par l'addition de l'acide tartrique ou de l'acide acétique. Les dissolutions de carbonate potassique, de potasse pure, de soude et d'ammoniaque, le dissolvent aisément. Un acide fort versé en petite quantité dans cette dissolution fait reparaître le précipité, qui se redissout au contraire quand la proportion d'acide est plus considérable.

Une dissolution alcoolique de *chlorure platinique* produit, dans la dissolution de potasse un précipité jaune-clair de chlorure platinico-potassique difficile à dissoudre. Lorsque la potasse est en petite quantité, il vaut mieux la dissoudre dans de l'alcool, et verser ensuite dans la liqueur la dissolution spiritueuse du chlorure platinique. Le précipité ainsi obtenu n'est pas

sensiblement dissous par les acides libres.

L'*acide hydrofluosilicique* produit dans la dissolution de potasse un précipité d'hydrofluate potassique difficile à discerner et tellement gélatineux et translucide, qu'on ne l'aperçoit presque point, surtout quand la dissolution de potasse n'était pas très-concentrée. Ce précipité gélatineux ne se sépare que peu à peu, et on ne peut à proprement parler le reconnaître que parce qu'il est moins transparent que le liquide limpide qui le surnage, et parce qu'il joue un peu les couleurs de l'iris. Après la dessiccation, il reste une poudre blanche. Si la dissolution de potasse est très-concentrée, il se produit un trouble blanc par l'addition de l'acide hydrofluosilicique, et le précipité gélatineux transparent ne tarde pas à se séparer. Dans ce cas, il n'a pas un aspect si irisé que celui qui s'est formé dans une dissolution fort étendue. L'acide hydrochlorique libre ne dissout pas le précipité, cependant il lui enlève sa transparence, et le rend opalin.

Une dissolution alcoolique d'*acide nitropicrique* (carbazotique) produit, même dans des dissolutions étendues de potasse, un précipité cristallin jaunâtre clair de nitropicrate potassique. Pour obtenir ce précipité quand la quantité de potasse est très-peu considérable, il est bon de dissoudre celle-ci dans l'alcool. Ce réactif, que *Liebig* a proposé pour découvrir la potasse est plus sensible encore que la dissolution du chlorure platinique. Lorsqu'une dissolution de potasse est tellement étendue qu'une dissolution de chlorure platinique n'y fait point naître de précipité, la dissolution alcoolique d'acide nitropicrique en produit un dans cette liqueur, sinon de suite, du moins au bout de quelque temps.

Une dissolution concentrée de *sulfate aluminique* qu'on verse dans une dissolution concentrée de potasse, préalablement saturée par un acide, et de préférence par l'acide hydrochlorique, dépose des cristaux d'alun, que, dans la plupart des cas, on peut reconnaître pour des octaèdres réguliers dont les angles sont souvent tronqués. Les cristaux d'alun ainsi obtenus ne s'effleurissent point à l'air.

Une dissolution d'*acide perchlorique*, produit suivant *Sérullas* dans une dissolution de potasse, un précipité considérable de perchlorate insoluble dans l'alcool.

Au *chalumeau* on reconnaît la potasse, suivant *Harkort*, à ce que du verre de borax dans lequel on a dissous de l'oxide niccolique pur est coloré par elle en bleuâtre (*Berzélius* sur l'emploi du chalumeau). Il y a cependant, d'après *Fuchs*, pour reconnaître la potasse au chalumeau, un bien meilleur moyen, qui consiste à en mettre un petit morceau sur un fil de platine courbé en crochet, et à le faire fondre de manière que la pointe de la flamme intérieure touche à la perle fondue, la flamme extérieure se colore alors en violet.

Les dissolutions des sels potassiques qui sont solubles dans l'eau, se comportent, à l'égard des réactifs précédens, de la même manière que celle de la potasse pure.

L'*acide tartrique*, versé en excès dans les dissolutions concentrées des sels potassiques, y produit le même précipité de bitartrate potassique, que dans celle de potasse pure. Cependant le précipité ne se forme qu'au bout d'un laps de temps assez long dans les dissolutions des sels potassiques peu solubles, par exemple dans celle du sulfate potassique.

La dissolution alcoolique du *chlorure platinique* fait naître, dans les dissolutions concentrées des sels potassiques, le même précipité jaunâtre clair de chlorure platinico-potassique, que dans une dissolution de potasse pure. Quand le sel qu'on examine pour savoir s'il contient de la potasse est soluble dans l'alcool, il vaut également mieux en prendre la dissolution alcoolique pour la mêler avec celle du chlorure platinique.

L'*acide hydrofluosilicique* se comporte avec les dissolutions des sels potassiques de même qu'envers celle de la potasse pure.

Pour découvrir, à l'aide de l'*acide nitropicrique*, la présence de la potasse dans de très-petites quantités d'un sel potassique, il est bon, si ce dernier est soluble dans l'alcool, d'en prendre la dissolution alcoolique.

Une dissolution concentrée de *sulfate aluminique*, versée dans les dissolutions concentrées de plusieurs sels potassiques, dépose des cristaux d'alun au bout de quelque temps. C'est ce qui arrive principalement avec les dissolutions concentrées du sulfate, de nitrate et de chlorure potassiques. La dissolution du sulfate aluminique versée dans celle d'un phosphate, arséniate ou borate potassique neutre, produit un précipité volumineux, qui est composé d'alumine combinée avec l'acide du sel potassique mis en expérience. Si les dissolutions de ces sels sont acides, on obtient des cristaux d'alun, qui toutefois ne se forment souvent qu'au bout d'un laps de temps très-long, cependant leur formation a lieu d'une manière plus rapide quand on ajoute de l'acide sulfurique. Le carbonate et le sulfure potassiques exigent qu'on les convertisse en chlorure potassique au moyen de l'acide hydrochlorique, pour pouvoir produire des cristaux d'alun avec la dissolution du sulfate aluminique.

L'*acide perchlorique* opère dans les dissolutions des sels de potasse le même précipité, de perchlorate de potasse, que dans celles de potasse pure.

Au *chalumeau* on reconnaît la potasse, dans les sels potassiques, de la même manière que la potasse pure. Du verre de borax, dans lequel on a dissous de l'oxide niccolique pur, est coloré en bleu par ces sels. Mais on la reconnaît mieux encore, du moins dans la plupart des sels potassiques, à la teinte violette que prend la flamme

extérieure lorsqu'on fait fondre un peu du sel potassique sur un fil de platine, et qu'on dirige la pointe de la flamme intérieure sur la perle fondue. Le chlorure, le bromure et l'iodure potassiques sont les sels qui colorent ainsi de la manière la plus prononcée la flamme extérieure du chalumeau. La teinte violette qu'ils lui font prendre est plus sensible même que quand on agit sur de la potasse pure. Ce phénomène de coloration est moins marqué avec le sulfate et le carbonate potassiques. On n'en aperçoit aucune trace lorsqu'on opère sur le phosphate et le borate potassiques.

Les sels potassiques neutres solubles sont, pour la plupart, susceptibles d'être rougis au feu sans éprouver de décomposition; c'est ce qui arrive à presque tous, le nitrate excepté, quand on les chauffe à l'abri du contact de l'air. Parmi les dissolutions des sels neutres, les uns n'altèrent point la couleur du papier de tournesol, et les autres colorent en bleu celui qui a été rougi. Le sulfate et le nitrate, le chlorure, le bromure et l'iodure potassiques, dissous dans l'eau, appartiennent à la première catégorie; le phosphate, l'arséniate, le borate et le carbonate, le fluorure et le sulfure potassiques font partie de la seconde.

La potasse ne forme qu'avec un fort petit nombre d'acides des sels qui soient insolubles ou peu solubles dans l'eau. Sa présence est souvent difficile à découvrir dans ces derniers. On ne peut ordinairement l'y reconnaître avec certitude qu'après avoir séparé l'acide de l'alcali. Mais ces combinaisons se rencontrent rarement. Elles ne sont formées que par des acides très-faibles, ou par des acides qui, à l'état de pureté, sont insolubles ou difficiles à dissoudre dans l'eau. Fréquemment alors, il n'y a que les combinaisons acides qui soient insolubles ou peu solubles, et les neutres ne sont point dans le même cas. Les combinaisons de la potasse avec l'oxide uranique, l'oxide stannique, l'oxide antimonique, l'acide antimonieux, l'acide antimonique, l'oxide tellurique, l'acide titanique et l'acide silicique, sont dans ce cas.

—

Les principaux réactifs pour découvrir la potasse dans ses dissolutions, sont le chlorure platinique, l'acide nitropicrique, l'acide perchlorique et l'acide tartrique, vient ensuite l'acide hydrofluosilicique; le sulfate aluminique est moins bon. Comme le chlorure platinique se comporte de la même manière avec les sels ammoniques qu'avec les sels potassiques, il faut, avant d'employer ce réactif, commencer par bien se convaincre qu'il n'y a point d'ammoniaque dans la substance qu'on veut examiner.

—

Lorsque la potasse ou ses sels sont combinés, dans des dissolutions, avec beaucoup de *substances organiques*, les dissolutions d'acide tartrique et de chlorure platinique indiquent la présence de la potasse, même dans des liquides d'une couleur très-foncée. Veut-on rechercher si une substance organique solide ou en bouillie contient de la potasse, on peut la traiter par l'eau, par l'acide hydrochlorique étendu, ou par l'acide nitrique. Mais quand la substance n'est point en grande quantité, il faut la réduire en charbon dans un creuset de Hesse, à un feu qui ne soit pas trop fort, et verser sur la masse carbonisée de l'eau ou de l'acide hydrochlorique. Les réactifs précédemment indiqués font ensuite découvrir la présence de la potasse dans la dissolution filtrée.

2. SOUDE.

La soude pure, quand elle est à l'état solide, a la plus grande ressemblance avec la potasse pure. Mais sa dissolution dans l'eau se distingue de celle de cette dernière en ce que ni la dissolution concentrée d'acide tartrique, mise en excès, ni la dissolution d'acide perchlorique, de chlorure platinique ou d'acide nitropicrique n'y produisent de précipité. Cependant il faut, dans ce dernier cas, que la dissolution de soude ne soit point trop concentrée. Une dissolution de *sulfate aluminique* ne fait pas non plus naître de cristaux d'alun dans celle de soude, quand cette dernière a été saturée avec un acide. Cependant l'*acide hydrofluosilicique* produit dans une dissolution de soude qui n'est pas trop étendue, un précipité gélatineux de fluosilicate sodique.

Au *chalumeau* on distingue aisément la soude de la potasse en ce que du verre de borax dans lequel on a fait dissoudre de l'oxide niccolique pur, ne change point sa couleur brune par l'addition de la soude. Mais la coloration de la flamme extérieure fournit un bien meilleur caractère distinctif, car lorsqu'on fait fondre un peu de soude sur un fil de platine courbé en crochet par un bout, et qu'on dirige la pointe de la flamme intérieure sur elle, la flamme extérieure prend une forte teinte jaune, semblable à celle d'une bougie qui brûle tranquillement. Ce phénomène de coloration a lieu même lorsque la soude est mêlée avec une grande quantité de potasse.

Dans les sels sodiques que l'eau peut dissoudre, la soude se distingue de la potasse de la même manière que quand elle est pure. Le meilleur caractère pour reconnaître ces sels, à l'état solide, au moyen du chalumeau, consiste dans la couleur jaune intense qu'ils communiquent, aussi bien que la soude pure, à la flamme extérieure. Lors même que le sel sodique se trouve mêlé avec un sel potassique, la flamme extérieure ne prend encore qu'une couleur jaune, moins intense, à la vérité, quand la proportion du sel potassique est considérable, mais, dans les cas même où du chlorure sodique est mêlé avec assez de chlorure potassique pour ne faire

qu'un vingt-cinquième ou un trentième de la masse totale, la réaction de la potasse disparaît, suivant de *Kobell*, et on n'aperçoit que celle de la soude.

Les sels sodiques neutres solubles ne se décomposent point, pour la plupart, quand on les fait rougir au feu. Presque tous, le nitrate excepté, sont dans ce cas, lorsque l'opération s'exécute à l'abri du contact de l'air.

Les sels sodiques neutres cristallisés s'effleurissent presque tous à l'air, quand ils contiennent de l'eau, ce qui est le cas du plus grand nombre. Ce phénomène a lieu surtout pour le sulfate, le phosphate, l'arséniate et le carbonate ; il est moins sensible dans le borate. Le nitrate, le chlorure et le fluorure ne tombent point en efflorescence, parce qu'ils ne contiennent pas d'eau de cristallisation.

Parmi les dissolutions des sels sodiques neutres, celles du sulfate et du nitrate, du chlorure, du bromure et de l'iodure n'agissent point sur le papier de tournesol ; celles du phosphate, de l'arséniate, du borate et du carbonate, du fluorure et du sulfure, colorent en bleu le papier de tournesol rouge.

La soude forme avec très-peu d'acides des sels qui soient insolubles ou fort peu solubles dans l'eau. Sa présence est ordinairement aussi difficile à découvrir dans ces derniers, que celle de la potasse dans les sels potassiques insolubles ou peu solubles. Les acides qui produisent des sels insolubles ou peu solubles avec la soude, sont les mêmes que ceux qui forment des sels pareils avec la potasse ; ils ont été énumérés p. 3.

—

Dans les dissolutions des sels sodiques, la présence de la soude se reconnaît principalement à ce qu'après s'être convaincu qu'il y existe un alcali, on n'obtient pas de trouble par les dissolutions de chlorure platinique et d'acide tartrique. Mais le plus sûr moyen de reconnaître la soude, quand on a le sel sous forme solide, est la coloration en jaune de la flamme du chalumeau. Si l'on présume qu'une dissolution contient simultanément de la potasse et de la soude, on en essaie d'abord une portion avec du chlorure platinique ; après avoir acquis la conviction de la présence ou de l'absence de la potasse, on évapore jusqu'à siccité une autre portion de la dissolution, et l'on traite le résidu au chalumeau. Si le chlorure platinique a fait connaître la présence de la potasse dans la dissolution, et que la flamme extérieure du chalumeau soit colorée en violet par le résidu, il n'y a que de la potasse ; si, au contraire, la flamme extérieure du chalumeau est teinte en jaune par le résidu, il existe de la soude, en même temps que de la potasse.

Pour découvrir la soude ou les sels sodiques dans des dissolutions qui contiennent beaucoup de *substances organiques*, on procède comme il suit. On évapore à siccité la dissolution, et l'on carbonise le résidu, surtout lorsqu'il est fort abondant, dans un creuset de Hesse, à un feu qui ne soit pas trop fort ; après quoi on traite la masse carbonisée par l'eau ou par l'acide hydrochlorique ; alors la présence de la soude se reconnaît de la manière qui a été indiquée précédemment, soit dans la dissolution filtrée, soit dans le résidu sec, si l'on a évaporé cette dernière jusqu'à siccité. Quand on présume qu'il y a beaucoup de soude dans une matière organique en bouillie ou solide, on carbonise également celle-ci, et on traite de même la masse carbonisée.

3. LITHINE.

La lithine pure est blanche et cristalline. Elle se dissout difficilement dans l'eau, et n'attire point l'humidité de l'air. Elle entre en fusion à une faible chaleur rouge.

Les dissolutions des sels lithiques solubles dans l'eau se comportent de la manière suivante avec les réactifs.

Une dissolution *concentrée de carbonate sodique* n'y produit pas sur-le-champ de précipité, même lorsqu'elles sont très-concentrées : il ne se forme qu'au bout d'un laps de temps fort long un précipité grenu et peu abondant de carbonate lithique peu soluble.

Une dissolution de *phosphate sodique* ne produit pas de précipité, même au bout d'un long laps de temps, dans les dissolutions des sels lithiques. Cependant, si l'on ajoute de l'ammoniaque, il se dépose au bout de quelque temps un précipité abondant. Si l'on fait bouillir le tout avant d'y ajouter de l'ammoniaque, il se produit un précipité de phosphate lithico-sodique. Quand on évapore une dissolution d'un sel lithique à laquelle on a ajouté une dissolution de phosphate sodique, la liqueur se trouble pendant l'évaporation, mais lorsqu'on réduit le mélange à siccité, et qu'on traite le résidu par l'eau, il reste un sel double insoluble, ou du moins très-peu soluble, qui est formé de phosphate sodique et de phosphate lithique.

Une dissolution de *phosphate potassique* ne produit également pas de précipité, même au bout d'un laps de temps très-long, dans les dissolutions des sels lithiques, et il ne s'en forme même pas non plus lorsqu'on fait bouillir le tout. Si l'on évapore la liqueur jusqu'à siccité, le résidu sec se redissout complètement dans l'eau. Cependant lorsqu'on a versé une dissolution de phosphate potassique dans celle d'un sel lithique, et qu'ensuite on ajoute encore de l'ammoniaque, il se forme au bout de quelque temps un précipité abondant.

Une dissolution d'*acide tartrique*, versée en excès dans les dissolutions des sels lithiques, n'y fait pas naître de *précipité*, même lorsqu'elles sont fort concentrées.

Une dissolution d'*acide oxalique* n'y produit également point de *précipité*.

L'*acide hydrofluosilicique* produit dans les dissolutions des sels lithiques un précipité blanc de fluosilicate lithique.

La dissolution de *chlorure platinique* produit, dans les dissolutions alcooliques des sels lithiques, un trouble extrêmement léger, qu'on a de la peine à remarquer. Pour peu que la dissolution soit étendue, on n'aperçoit pas le moindre trouble.

Une dissolution de *sulfate aluminique*, mêlée avec les dissolutions concentrées des sels lithiques, ne dépose pas de cristaux, même lorsqu'on observe les précautions qu'on doit prendre, en pareille circonstance, quand on opère sur des sels potassiques (p. 2).

Une dissolution d'*acide nitropicrique* produit dans les dissolutions des sels lithiques un précipité peu soluble de nitropicrate lithique.

Une dissolution d'*acide perchlorique* ne trouble pas les dissolutions des sels lithiques.

Si la dissolution d'un sel lithique est très-concentrée, l'acide perchlorique peut y occasionner un précipité, qui s'évanouit cependant lorsqu'on vient à ajouter de l'eau.

Au *chalumeau* la lithine se découvre très-bien dans les sels lithiques, lorsqu'on en fait fondre un peu sur un fil de platine courbé en crochet, et qu'on dirige la flamme dessus, de manière que la pointe de la flamme intérieure touche à la masse fondue; la flamme extérieure prend alors une belle couleur rouge de carmin très-foncé. De tous les sels lithiques, le chlorure est celui qui produit ce phénomène au plus haut degré. Si le sel lithique est mêlé avec un sel potassique, on n'aperçoit au chalumeau que la coloration rouge, et alors la présence de la potasse ne peut point être constatée à l'aide du chalumeau, même quand sa quantité surpasse celle de la lithine. Si, au contraire, le sel lithique est mêlé avec un sel sodique, on n'aperçoit, même quand la lithine prédomine, que la réaction de la soude, et la flamme extérieure se colore en jaune. La même chose arrive aussi lorsque le sel lithique contient simultanément des sels potassiques et sodiques.

La plupart des sels lithiques neutres solubles ne se décomposent pas quand on les fait rougir. Presque tous, le nitrate excepté, sont dans ce cas, lorsqu'on opère à l'abri du contact de l'air. Ils entrent en fusion à une température plus basse que les sels potassiques et sodiques correspondans.

Les dissolutions des sels lithiques se comportent, à l'égard du papier de tournesol, comme les sels potassiques et sodiques correspondans.

Les dissolutions spiritueuses des sels lithiques brûlent avec une flamme d'un beau rouge de carmin. Les sels lithiques qui sont insolubles dans l'alcool ne donnent cette couleur à la flamme de l'esprit-de-vin que quand on verse la liqueur spiritueuse sur leur poudre, et qu'on remue le mélange avec une baguette en verre, ou quand l'alcool est presque entièrement brûlé.

La lithine donne des sels insolubles ou peu solubles avec les mêmes acides qui en produisent de semblables en s'unissant à la potasse et à la soude, et sa présence dans ces combinaisons peut être découverte de la même manière que celle de la potasse dans les sels potassiques correspondans (p. 3). Cependant la lithine donne des sels insolubles ou peu solubles avec certains acides qui en produisent de très-solubles avec la potasse et la soude: tels sont l'acide carbonique et principalement l'acide phosphorique, lorsqu'il y a en même temps de la soude. La présence de la lithine n'est pas facile à découvrir dans le sel double de phosphate sodique et de phosphate lithique. Ce sel fond au chalumeau, et plus aisément encore lorsque, après l'avoir mêlé avec de la soude, on le chauffe sur un fil de platine courbé en crochet ou sur une feuille du même métal. La masse fondue est claire, mais elle devient trouble et cristalline en se refroidissant. Lorsqu'on fait fondre le sel double sur du charbon, celui-ci l'absorbe. Les phosphates terreux, comme les phosphates calcique et magnésique, qu'on pourrait confondre avec lui, ne fondent pas avec la soude sur la feuille ou le fil de platine. Si l'on a employé un grand excès de soude, le tout entre bien en fusion, mais on aperçoit distinctement dans la masse fondue le phosphate terreux qui n'est point dissous; si on le fait fondre avec de la soude sur du charbon, il reste sur ce dernier, tandis que la soude est absorbée par lui.

—

La lithine se reconnaît principalement, dans les dissolutions contenant des sels lithiques, à ce que, quand on a acquis la conviction de l'existence d'un alcali dans la liqueur, une dissolution de carbonate potassique ou sodique ne fait point naître de précipité dans cette dernière, si elle n'est pas trop concentrée; à ce que le chlorure platinique n'y produit pas non plus de trouble, caractère par lequel la lithine se distingue de la potasse; enfin à ce que la liqueur, mêlée avec une dissolution de phosphate ammoniaco-sodique, forme au bout de quelque temps un précipité abondant, caractère qui distingue la lithine de la soude surtout, et en même temps aussi de la potasse. La manière de se comporter au chalumeau distingue suffisamment aussi la lithine des deux autres alcalis.

4. AMMONIAQUE.

L'ammoniaque pure, dissoute dans l'eau, a une odeur forte et particulière, qui la fait aisément reconnaître. Si la quantité d'ammoniaque libre contenue dans l'eau est assez faible pour que sa présence ne puisse plus être constatée à l'aide de l'odorat, on la découvre sans peine en tenant sur la surface de la liqueur une baguette de verre préalablement trempée dans de l'acide hydrochlorique assez fort, mais non fumant; il se forme alors des vapeurs blanches au-dessus du liquide, même quand la quantité d'ammoniaque est très-petite. Si cette quantité est plus considérable, de manière qu'on puisse déjà se convaincre de la présence de l'alcali par le

sens de l'odorat, les vapeurs sont plus prononcées. On peut aussi tremper la baguette de verre dans l'acide nitrique ou l'acide acétique; cependant l'acide hydrochlorique est plus sensible pour des traces extrêmement faibles d'ammoniaque.

La *dissolution d'ammoniaque* a une saveur très-âcre. Quand elle est concentrée, elle dissout la peau de la langue, et colore fortement en bleu le papier de tournesol rouge. Quand on conserve l'ammoniaque dans des flacons qui ne sont pas parfaitement à l'abri du contact de l'air, il n'y en a qu'une très-petite quantité qui, au bout d'un très-long espace de temps, se convertisse en carbonate.

Une dissolution de *chlorure platinique* se comporte envers celle d'ammoniaque de la même manière qu'envers celle de potasse (p. 1 et 2). Le précipité qui se forme et qui est composé de chlorure platinique et de chlorure ammonique jouit de propriétés semblables à celles du chlorure platinico-potassique.

Une dissolution concentrée d'*acide tartrique* fait naître dans celle d'ammoniaque, quand celle-ci est concentrée, un précipité cristallin de surtartrate ammonique. Si, au contraire, la dissolution est fort étendue, il ne se forme point de précipité. Ce précipité est beaucoup plus soluble dans l'eau que ne l'est le surtartrate potassique.

Une dissolution de *sulfate aluminique* se comporte avec une dissolution d'ammoniaque de la même manière qu'avec une dissolution de potasse. Les cristaux de l'alun d'ammoniaque qui se produisent alors ont tout-à-fait la même forme que ceux de l'alun de potasse.

Une dissolution d'*acide nitropicrique* ne produit pas de précipité dans celle d'ammoniaque, quand cette dernière n'est point trop concentrée.

L'*acide hydrofluosilicique*, versé dans la dissolution d'ammoniaque, donne lieu à un précipité abondant d'acide silicique, pourvu que l'acide soit mis en assez petite quantité pour que l'ammoniaque demeure prédominante; dans le cas contraire, il ne se forme pas de précipité.

Une dissolution d'*acide perchlorique* ne précipite que les dissolutions concentrées d'ammoniaque.

La présence de l'ammoniaque dans les sels ammoniques susceptibles d'être dissous par l'eau se reconnaît, à l'aide des dissolutions de *chlorure platinique* et de *sulfate aluminique*, de la même manière que quand il est question des sels potassiques correspondans (p. 2). L'*acide tartrique* versé en excès dans les dissolutions concentrées des sels ammoniques, tantôt y fait naître un précipité bien moins considérable que celui qui se forme dans les dissolutions des sels potassiques correspondans, tantôt n'en produit aucun. L'*acide nitropicrique* se comporte de la même manière. L'*acide hydrofluosilicique* ainsi que l'*acide perchlorique* ne produisent pas de précipité dans les dissolutions des sels ammoniques, lorsque celles-ci ne sont pas trop concentrées.

Les sels de l'ammoniaque sont presque tous complètement volatilisables par la chaleur. Le sulfate, le nitrate et l'arséniate ammoniques, le carbonate ammoniacal, le chlorure, le bromure, l'iodure, le fluorure et le sulfhydrate ammoniques se subliment sans laisser de résidu. Il n'y a, dans cette catégorie, que le carbonate ammoniacal et le chlorure ammonique qui, au contact de l'air, se subliment sans éprouver de décomposition. Le phosphate et le borate laissent un résidu quand on les fait rougir dans des vaisseaux de verre. Le fluorure ammonique se comporte de même quand on le chauffe dans des vaisseaux de verre, qu'il attaque fortement; dans des vaisseaux de platine, au contraire, il se volatilise complètement.

Si l'on triture des sels ammoniques secs avec des alcalis ou des terres alcalines, l'odeur particulière et bien connue de l'ammoniaque se dégage. Les carbonates des alcalis et des terres alcalines produisent le même effet, seulement alors l'odeur ammoniacale est plus faible. Les alcalis et les terres alcalines, soit à l'état de pureté, soit à celui de carbonates, dégagent également une odeur d'ammoniaque des dissolutions de sels ammoniques. Si la quantité d'ammoniaque ou de carbonate ammoniacal qui se dégage est trop peu considérable pour affecter le sens de l'odorat, on trempe une baguette de verre dans de l'acide hydrochlorique assez fort, mais non fumant, et on la tient sur la surface de la liqueur mêlée avec l'alcali ou la terre alcaline, la présence de très-faibles traces d'ammoniaque suffit pour qu'il se forme des vapeurs blanches.

L'ammoniaque, comme les autres alcalis, donne avec quelques acides des sels qui sont insolubles ou très-peu solubles dans l'eau. Cependant il suffit de faire rougir ces combinaisons pour y découvrir la présence de l'ammoniaque, dont l'action du feu opère le dégagement. Pour reconnaître clairement l'ammoniaque dans ces composés, on en fait rougir un peu dans un tube de verre soudé à l'une de ses extrémités, et, pendant l'opération, on présente à l'orifice béant du tube une baguette de verre préalablement trempée dans l'acide hydrochlorique.

—

Ce qui fait principalement reconnaître l'ammoniaque dans les sels ammoniques, c'est l'odeur qui se dégage quand on traite ceux-ci par la potasse. Ce caractère la distingue des autres alcalis. On peut la confondre avec la potasse, eu égard à la manière dont elle se comporte avec les dissolutions de chlorure platinique et de sulfate aluminique.

—

Quand l'ammoniaque se trouve unie, à l'état

de liberté, avec beaucoup de *substances organiques*, dans des dissolutions ou dans des masses pultacées, on reconnaît sa présence à l'odeur qu'elle exhale. Lorsque ce sont des sels ammoniaques qui existent dans le mélange, on traite la dissolution ou la bouillie par une dissolution concentrée de potasse, et l'on fait ensuite chauffer le tout, ce qui donne lieu à la manifestation de l'odeur ammoniacale. On procède de la même manière lorsque des substances organiques sèches sont mêlées avec des sels ammoniaques. Si une dissolution est trop étendue, il faut la concentrer par l'évaporation avant de la traiter par la potasse.

6. BARYTE.

La baryte, à l'état de pureté, est d'un blanc-grisâtre et très-facile à pulvériser. Quand on verse un peu d'eau dessus, elle s'échauffe et tombe en poussière blanche. Avec une plus grande quantité d'eau, elle forme une masse cristalline, qui se dissout complétement dans l'eau chaude lorsque la baryte est pure. La dissolution concentrée de cette substance dans l'eau chaude dépose, par le refroidissement, des cristaux qui sont de l'hydrate barytique, lorsque la liqueur a été garantie du contact de l'air. La dissolution de baryte a une saveur caustique, et elle colore fortement en bleu le papier de tournesol rouge. Exposée à l'air, elle en attire promptement l'acide carbonique, et se couvre à la surface d'une pellicule de carbonate barytique, qui est insoluble dans l'eau et gagne peu à peu le fond du vase. Mais, à mesure que cette pellicule se dépose, il s'en forme continuellement une nouvelle de carbonate barytique, jusqu'à ce qu'enfin toute la baryte soit précipitée. L'hydrate barytique est soluble dans une très-grande quantité d'alcool. La baryte pure ne fond pas à la chaleur rouge, mais l'hydrate barytique y entre en fusion.

La dissolution de baryte dans l'eau, après avoir été saturée avec un acide, par exemple avec l'acide hydrochlorique, se comporte de même que la dissolution des sels barytiques très-solubles dans l'eau.

Les dissolutions les plus étendues des sels barytiques, dans lesquelles on verse un peu d'*acide sulfurique* étendu ou la dissolution d'un *sulfate*, donnent un précipité blanc de sulfate barytique qui ne disparaît pas par l'addition d'un acide libre, par exemple de l'acide hydrochlorique ou de l'acide nitrique, qu'on doit choisir de préférence pour cela.

Lorsque la dissolution du sel barytique contient beaucoup d'acide libre, et que la quantité du sel est petite, le précipité de sulfate barytique qu'y forme l'acide sulfurique apparaît plus tard qu'en l'absence d'un acide libre.

Les dissolutions de *chromate simple* et celles de *bichromate potassiques* donnent avec les dissolutions des sels barytiques un précipité jaune de chromate barytique soluble dans un excès d'acide nitrique.

L'*acide hydrofluosilicique* produit, au bout de quelque temps, dans les dissolutions des sels barytiques, un précipité cristallin de fluosilicate barytique qui est presque entièrement insoluble dans les acides hydrochlorique et nitrique libres.

L'*acide perchlorique* ne précipite pas les dissolutions des sels barytiques.

Une dissolution de potasse fait naître, dans les dissolutions concentrées des sels barytiques, un précipité volumineux d'hydrate barytique, qui disparaît presque en entier par l'addition d'une grande quantité d'eau, lorsque la potasse dont on s'est servi était exempte d'acide carbonique. Au bout de quelque temps, par l'absorption de l'acide carbonique contenu dans l'air, il se forme une pellicule et enfin un précipité de carbonate barytique.

L'ammoniaque ne produit pas de précipité dans les dissolutions des sels barytiques. Cependant si l'on verse de l'ammoniaque dans la dissolution d'un de ces sels, et qu'on laisse le tout exposé pendant long-temps (quelques jours) à l'air, il se dépose du carbonate barytique fortement collé aux parois du vase, sous la forme de grains cristallins semblables à du sable, qui, lorsqu'on verse dessus un acide libre, dégagent avec effervescence du gaz acide carbonique. Après que le carbonate barytique s'est déposé, la liqueur ne tient plus de baryte en dissolution.

Une dissolution de *carbonate potassique* fait naître, dans les dissolutions des sels barytiques, un précipité blanc de carbonate barytique, qui se dissout avec effervescence dans les acides, pour peu qu'il soit abondant, car, lorsque la quantité en est très-faible, il ne se fait pas d'effervescence, parce qu'alors l'acide carbonique devenu libre reste en dissolution dans la liqueur.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* détermine, dans les dissolutions concentrées des sels barytiques, un précipité blanc de bicarbonate barytique, qui est très-peu soluble dans une grande quantité d'eau. Ce précipité se dissout dans les acides libres, en faisant une forte effervescence.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* qu'on verse dans celles des sels barytiques, y produit un précipité blanc de carbonate barytique.

Une dissolution de *phosphate sodique neutre* produit, dans les dissolutions des sels barytiques, un précipité blanc de phosphate barytique, dont la quantité n'augmente pas par une addition d'ammoniaque, mais qui est soluble dans les acides hydrochlorique et nitrique libres.

Une dissolution d'*acide oxalique* ou de *binoxalate potassique* ne donne pas de précipité, même dans les dissolutions assez concentrées des sels barytiques neutres. C'est seulement dans les dissolutions très-concentrées qu'elle en fait naître un d'oxalate barytique, quoique en général son

lement au bout d'un certain laps de temps. Mais lorsque on ajoute de l'ammoniaque, on voit paraître un précipité blanc d'oxalate barytique. Cependant si la dissolution des sels barytiques est très-étendue, il ne se produit même point alors de précipité.

Une dissolution de *succinate ammonique* neutre détermine sur-le-champ la formation d'un précipité de succinate barytique dans les dissolutions des sels barytiques neutres, lorsqu'elles sont concentrées; mais, quand elles sont étendues, la précipitation n'a lieu qu'au bout de quelque temps. Ce précipité est soluble dans les acides.

Le *sulfhydrate ammonique* et les dissolutions de *cyanure ferroso-potassique* et de *cyanure ferrico-potassique* ne produisent pas de précipité dans les dissolutions des sels barytiques.

Parmi les sels barytiques solubles dans l'eau, il n'y a que le chlorure qu'on puisse faire rougir au contact de l'air sans qu'il subisse de décomposition.

Les dissolutions des sels barytiques neutres n'agissent point sur le papier de tournesol, excepté celle du sulfure barytique, qui colore en bleu le papier rouge.

La baryte forme, avec la plupart des acides, tels que les acides sulfurique, phosphorique, arsénique, borique, carbonique, etc., des sels qui sont insolubles ou très-peu solubles dans l'eau. Cependant presque tous se dissolvent dans l'acide hydrochlorique ou nitrique libre. Il n'y a que le sulfate barytique qui soit insoluble dans ces acides. C'est pourquoi on reconnaît la présence de la baryte dans ces dissolutions acides, au précipité qui s'y forme par l'addition de l'acide sulfurique étendu. Cette propriété fait que la baryte ne peut être confondue qu'avec la strontiane et tout au plus aussi avec la chaux. Pour découvrir la présence de la baryte dans le sulfate barytique, on verse de l'eau sur une petite quantité de ce sel réduit en poudre, et l'on chauffe le tout jusqu'à l'ébullition, afin de se convaincre que la poudre est complétement insoluble dans ce liquide; alors on la fait bouillir avec une dissolution de carbonate potassique ou sodique, puis on filtre la liqueur, on verse de l'acide hydrochlorique sur ce qui a subi l'ébullition sans se dissoudre, on filtre la dissolution, et on y ajoute de l'acide sulfurique étendu, qui y produit un précipité de sulfate barytique. Le sulfate strontianique se comporte à l'ébullition avec les carbonates alcalins de la même manière que le sulfate barytique. On verra plus bas, p. 8, comment on l'en distingue.

Le *chalumeau* ne fournit pas de caractères à l'aide desquels on puisse distinguer avec certitude la baryte et ses sels d'autres substances.

Le sulfate barytique se distingue, au chalumeau, d'autres précipités blancs insolubles, par la propriété de se fondre et de donner un verre clair qui prend la blancheur de l'émail, lorsqu'après l'avoir mêlé avec du spath fluor on l'échauffe sur le charbon. Néanmoins le sulfate barytique partage cette propriété avec les sulfates strontianique et calcique.

—

Les dissolutions des sels barytiques se distinguent de celles des sels alcalins principalement en ce que la dissolution de carbonate potassique et l'acide sulfurique étendu y produisent des précipités blancs.

—

Lorsque des sels barytiques sont contenus dans des dissolutions avec beaucoup de *substances organiques*, l'acide sulfurique étendu fait naître un précipité, même dans les liqueurs d'une couleur très-foncée, pourvu qu'on ait eu soin préalablement de rendre celles-ci acides au moyen de l'acide hydrochlorique ou nitrique. Pour se convaincre pleinement de l'existence de la baryte dans le précipité ainsi obtenu, on le traite de la manière qui vient d'être indiquée. S'il s'agit de découvrir la présence de la baryte dans des substances en bouillie ou solides, on fait digérer celles-ci dans de l'eau rendue acide par l'acide nitrique, puis on filtre la liqueur, et l'on y verse de l'acide sulfurique étendu. Quand, au contraire, le sulfate barytique est mêlé avec des substances organiques en bouillie ou solides, qui ne sont pas susceptibles de se dissoudre dans l'eau pure, le mieux est de chauffer peu à peu, et avec circonspection, la masse entière dans un creuset de Hesse, et de la faire ensuite rougir assez fortement pour que le charbon produit convertisse le sulfate barytique en sulfure barytique. Après le refroidissement, on fait bouillir la masse rougie avec de l'eau, et on décompose la dissolution par l'acide hydrochlorique. Il est alors très-facile de constater la présence de la baryte au moyen de l'acide sulfurique étendu. Lorsque les substances organiques avec lesquelles le sulfate barytique se trouve mêlé sont solubles dans l'eau, on les sépare à l'aide de ce véhicule, et l'on traite le résidu comme il vient d'être dit.

6. STRONTIANE.

La strontiane pure ressemble beaucoup à la baryte. L'hydrate strontianique se trouve dans le même cas; seulement il est moins soluble dans l'eau que l'hydrate barytique, ce qui fait aussi que sa dissolution aqueuse a une saveur moins caustique. Du reste, les dissolutions de ces deux hydrates ont beaucoup de rapport l'une avec l'autre, quant à leur manière de se comporter.

La dissolution de strontiane, quand elle a été rendue acide par un acide, tel que l'acide hydrochlorique, se comporte de même que les dissolutions des sels strontianiques solubles dans l'eau.

L'*acide sulfurique* étendu et les dissolutions des *sulfates* font naître dans ces dernières un précipité blanc de sulfate strontianique, qui est insoluble dans les acides libres étendus. De petites quantités même d'un sel strontianique donnent avec l'acide sulfurique un précipité blanc, qui n'apparaît toutefois qu'après un certain laps de temps. Cependant le sulfate strontianique n'est point aussi insoluble dans l'eau que le sulfate barytique. Quand on verse de l'acide sulfurique dans la dissolution d'un sel strontianique, sans le précipiter complètement, de manière qu'il reste encore une certaine quantité de sel non décomposé, et qu'on laisse le tout tranquille pendant long-temps avant de filtrer, une dissolution d'un sel barytique qu'on verse ensuite dans la liqueur filtrée claire, produit un précipité blanc peu considérable. A ce caractère on peut distinguer la baryte de la strontiane.

Une dissolution de *chromate potassique* ne trouble pas sur-le-champ celle d'un sel strontianique: après quelque temps il se dépose un précipité jaune cristallin de chromate strontianique, très-soluble dans l'acide nitrique. Une dissolution de *bichromate potassique* ne produit pas de précipitation avec celles des sels strontianiques.

L'*acide hydrofluosilicique* ne détermine pas de précipité, même au bout d'un long espace de temps, dans les dissolutions des sels strontianiques.

L'*acide perchlorique* non plus.

Les dissolutions de *potasse* et d'*ammoniaque*, de *carbonate* et de *bicarbonate potassiques*, de *carbonate ammoniacal* et de *phosphate sodique*, se comportent avec celles des sels strontianiques de la même manière qu'avec celles des sels barytiques.

Une dissolution d'*acide oxalique* et de *bioxalate potassique* ne trouble pas de suite la dissolution neutre d'un sel strontianique, quand elle est très-étendue, mais y fait naître un trouble au bout de quelque temps. Le précipité d'oxalate strontianique devient beaucoup plus considérable quand on ajoute de l'ammoniaque. Si la dissolution strontianique est assez étendue pour que l'acide oxalique n'y produise pas dans le premier instant de précipité, celui-ci se forme sur-le-champ dès qu'on ajoute de l'ammoniaque.

Une dissolution de *succinate ammonique* neutre ne détermine pas de précipité dans celles des sels strontianiques neutres. Cependant si ces dernières sont concentrées, il se manifeste un précipité de succinate strontianique, non pas de suite, il est vrai, mais seulement au bout d'un certain laps de temps. Ce précipité est soluble dans les acides. On peut par là distinguer les dissolutions strontianiques des dissolutions barytiques.

Le *sulfhydrate ammonique* et les dissolutions de *cyanure ferroso-potassique* et de *cyanure ferrico-potassique* ne produisent pas de précipités dans les dissolutions strontianiques.

Les sels strontianiques solubles se comportent de même que les sels barytiques lorsqu'on les fait rougir.

Leur manière de se comporter à l'égard du papier de tournesol est également la même.

Si l'on dissout les sels strontianiques dans l'alcool, ou, quand ils ne sont pas solubles dans ce réactif, si l'on verse de l'alcool sur leur poudre, et qu'on mette ensuite le feu à la liqueur, elle brûle avec une flamme d'un rouge-carmin. La coloration de la flamme devient surtout très-prononcée lorsque l'on remue le tout, ou quand l'alcool est sur le point d'être entièrement consumé. Ce caractère établit une différence bien tranchée entre les sels strontianiques et les sels barytiques.

La strontiane forme des sels insolubles ou peu solubles dans l'eau avec la plupart des acides qui en donnent de semblables en s'unissant à la baryte. Ces sels sont également solubles dans l'acide hydrochlorique ou nitrique libre, excepté le sulfate strontianique, qui ne s'y dissout point. C'est pourquoi on découvre la présence de la strontiane dans les dissolutions acides avec le secours de l'acide sulfurique étendu. Pour distinguer le sulfate strontianique du sulfate barytique, avec lequel il a beaucoup de ressemblance, on le décompose en le faisant bouillir avec une dissolution de carbonate potassique ou sodique, et l'on traite par l'acide hydrochlorique ce qui reste sans se dissoudre, on étend alors d'eau la liqueur acide, on la filtre, et l'on y ajoute de l'acide hydrofluosilicique, qui ne produit pas de précipité quand la combinaison dont on a fait l'examen était composée de sulfate strontianique. On peut aussi évaporer à siccité la dissolution filtrée dans l'acide hydrochlorique, et verser de l'alcool sur le résidu, pour se convaincre mieux encore de la présence de la strontiane par la coloration de la flamme en rouge carmin.

La présence de la strontiane ne peut être immédiatement reconnue, au moyen du *chalumeau*, que dans quelques sels strontianiques. Des fragmens de cristaux de sulfate strontianique exposés, dans des pincettes dont les serres sont en platine, à la pointe de la flamme intérieure, bouillonnent pendant long-temps, et colorent ensuite sensiblement la flamme extérieure en rouge carmin, mais peu foncé, cette coloration s'aperçoit peu à la *clarté du jour*. Si l'on chauffe de même du chlorure strontianique sur un fil de platine recourbé à l'une de ses extrémités, la flamme entière devient dans les premiers instans d'un rouge carmin foncé, mais, dès que le sel est fondu, on n'aperçoit plus aucune trace de coloration de la flamme, ce qui distingue l'un de l'autre le chlorure strontianique et le chlorure lithique, traités tous deux au chalumeau. Lorsque le chlorure strontianique contient du chlorure barytique, celui-ci l'empêche de colorer la flamme en rouge carmin. Le sulfate strontianique chauffé avec du spath fluor sur le charbon à

l'aide de la flamme du chalumeau se fond aisément en une perle qui prend la blancheur de l'émail en refroidissant.

—

La strontiane dans les dissolutions de ses sels, se distingue des dissolutions des sels alcalins par les mêmes caractères qui distinguent la baryte de ces derniers. Elle diffère surtout de la baryte par la manière dont elle se comporte avec l'acide hydrofluosilicique, et parce que les sels strontiques sur lesquels on verse de l'alcool ne communiquent point de couleur rouge à la flamme de ce liquide.

—

Lorsque la strontiane est mêlée avec des *substances organiques*, on peut découvrir sa présence par les mêmes moyens que ceux qui indiquent l'existence de la baryte mélangée avec des substances organiques.

7. CHAUX.

La chaux pure est blanche et facile à écraser entre les doigts. Si l'on verse sur elle un peu d'eau, elle s'échauffe fortement, et se réduit en une poudre blanche, dont le volume surpasse beaucoup celui de la chaux dont on s'est servi. Si l'on verse encore de l'eau sur l'hydrate calcique qui s'est produit ainsi, il se forme un mélange laiteux. Une quantité d'eau très-considérable est nécessaire pour en dissoudre une très-petite d'hydrate calcique. Cette dissolution a une saveur faiblement caustique, et colore en bleu le papier de tournesol rougi. Elle attire l'acide carbonique de l'air, et se couvre ainsi à la surface d'une pellicule de carbonate calcique insoluble, qui gagne le fond du vase au bout de quelque temps, mais ne cesse de se renouveler que quand toute la chaux contenue dans la dissolution s'est précipitée à l'état de carbonate. La chaux pure et l'hydrate calcique sont tous deux infusibles.

La dissolution de la chaux dans les acides se comporte de même que les dissolutions des sels calciques solubles dans l'eau.

L'acide *sulfurique* étendu et les dissolutions des *sulfates* ne produisent point de précipité dans les dissolutions étendues des sels calciques. Si la dissolution d'un sel calcique est moins étendue, l'acide sulfurique y fait naître un précipité de sulfate calcique, sinon de suite, du moins au bout de quelque temps. L'acide sulfurique détermine sur-le-champ, dans les dissolutions concentrées des sels calciques, un précipité de sulfate calcique, qui est beaucoup plus volumineux que celui de sulfate strontianique ou de sulfate barytique, et qui n'est pas dissous d'une manière sensible par l'acide hydro-chlorique ou nitrique étendu. Si l'on a versé assez peu d'acide sulfurique étendu dans la dissolution d'un sel calcique, pour qu'il reste encore une certaine quantité de ce sel qui ne soit pas décomposée, et qu'on laisse le tout en repos pendant long-temps avant de filtrer, les dissolutions des sels strontianiques et barytiques produisent dans la liqueur filtrée et claire des précipités de sulfate strontianique ou de sulfate barytique. Une dissolution de *sulfate potassique* préparée à froid ne trouble qu'après quelque temps les dissolutions concentrées des sels calciques neutres et ne précipite pas du tout celles qui sont diluées. Comme cependant une dissolution de sulfate potassique développe sur-le-champ un précipité de sulfate barytique dans les dissolutions des sels barytiques, cette dissolution est plus avantageuse que l'acide sulfurique pour faire distinguer la baryte de la chaux, à moins que la force de celui-ci ne soit bien déterminée.

Les dissolutions de chromate ou de bichromate potassique ne précipitent pas celles des sels calciques.

L'acide hydrofluosilicique ainsi que l'*acide perchlorique* ne déterminent pas de précipité dans les dissolutions de sels calciques.

Les dissolutions de *potasse* et d'*ammoniaque*, de *carbonate* et de *bicarbonate potassiques*, de *carbonate ammoniacal* et de *phosphate sodique*, se comportent avec celles des sels calciques de même qu'avec celles des sels barytiques et strontianiques.

Une dissolution d'*acide oxalique* et de *bioxalate potassique* produit, même dans les dissolutions neutres très-étendues des sels calciques, un précipité blanc d'oxalate calcique, qui augmente encore par l'effet d'un repos prolongé, et surtout par l'addition d'ammoniaque destinée à saturer l'acide libre. Ce précipité est très-soluble dans les acides hydrochlorique et nitrique libres, mais il l'est peu dans l'acide acétique, même concentré. Si l'on verse dans une dissolution d'un sel barytique ou strontianique assez peu d'une dissolution d'acide oxalique ou de bioxalate potassique, pour qu'il reste encore un excès de sel barytique ou strontianique, et qu'on laisse le tout en repos jusqu'à ce que le précipité cesse de s'accroître, on obtient ensuite un nouveau précipité en versant la dissolution d'un sel calcique dans la liqueur filtrée. Au moyen de ce caractère on peut distinguer un sel barytique ou strontianique soluble d'un sel calcique.

Une dissolution de *succinate ammoniaque* neutre ne détermine pas de précipité dans les dissolutions neutres des sels calciques. Lorsque ces dissolutions sont très-concentrées, il s'y forme au bout d'un long laps de temps des cristaux de succinate calcique.

Le *sulfhydrate ammonique* et les dissolutions de cyanure *ferroso-potassique* et de cyanure *ferrico-potassique* ne font pas naître de précipités dans les dissolutions des sels calciques.

Les sels calciques solubles se comportent, quand on les fait rougir au feu, de la même manière que les sels barytiques solubles.

Leurs dissolutions se comportent également de même à l'égard du papier de tournesol.

Si l'on verse de l'alcool sur les sels calciques

solubles, et qu'on y mette le feu, la flamme offre une couleur rouge ayant beaucoup de ressemblance avec celle que les sels strontianiques communiquent à la flamme de l'alcool. A ce caractère on peut distinguer les sels calciques, non pas des sels strontianiques, mais bien des sels barytiques.

La chaux donne des sels insolubles ou peu solubles dans l'eau avec les acides qui en produisent de semblables en s'unissant à la baryte et à la strontiane. Ces sels sont également solubles dans les acides hydrochlorique et nitrique libres; cependant le sulfate calcique fait exception, car il se dissout peu dans ces acides. On peut, à l'aide de l'acide sulfurique, reconnaître la présence de la chaux dans les dissolutions acides des sels calciques qui ne sont pas trop étendues, car cet acide produit, sinon de suite, du moins au bout de quelque temps, un précipité dont l'apparition a surtout lieu promptement lorsqu'on étend la liqueur avec de l'alcool. On procède de la manière suivante pour distinguer des sulfates barytique et strontianique le sulfate calcique qui s'est précipité : on lave bien le précipité, et on le fait ensuite bouillir avec beaucoup d'eau, puis on filtre la liqueur, et on partage la dissolution filtrée en deux portions, on verse dans l'une de ces portions une dissolution de chlorure barytique, et dans l'autre une dissolution d'un oxalate. Si, dans les deux cas, il se forme un précipité blanc, et que le premier soit insoluble dans l'acide hydrochlorique, la base du sulfate était de la chaux.

Il n'est que très-peu de sels calciques dans lesquels on puisse découvrir manifestement la présence de la chaux au moyen du *chalumeau*, et pour cela on procède de même que pour constater l'existence de la strontiane dans les sels strontianiques. En effet le chlorure calcique se comporte comme le chlorure strontianique quand on le chauffe sur un fil de platine recourbé à l'une de ses extrémités ; cependant la flamme devient d'un rouge carmin moins prononcé que par le chlorure strontianique. Une fois le sel fondu, on n'aperçoit également plus aucune trace de coloration dans la flamme. Pour peu que le chlorure calcique contienne de chlorure barytique, ce sel l'empêche de colorer la flamme en rouge-carmin. La chaux pure et le carbonate calcique répandent une lueur très-vive, quand la flamme du chalumeau est dirigée sur eux.

Chauffé avec du spath-fluor sur un charbon avec la flamme du chalumeau, le sulfate calcique entre en fusion et donne une perle qui prend la blancheur de l'émail par le refroidissement.

—

Les dissolutions des sels calciques se distinguent de celles des sels alcalins par les mêmes caractères qui établissent la différence entre ces dernières et les dissolutions des sels barytiques. Elles diffèrent de la baryte par leur manière de se comporter avec l'acide hydrofluosilicique et l'acide sulfurique, et de la strontiane par celle dont elles se comportent avec l'acide sulfurique.

—

Quand la dissolution d'un sel calcique est associée avec beaucoup de substances organiques qui lui donnent une couleur très-foncée, on la mêle, pour y découvrir la présence de la chaux, avec une dissolution du suroxalate potassique existant dans le commerce, et l'on ajoute ensuite un peu d'ammoniaque. Mais lorsque la dissolution est acide, ou fortement alcaline, il faut préalablement la rendre neutre, dans le premier cas au moyen de l'ammoniaque, et dans le second à l'aide de l'acide hydrochlorique. Il se précipite alors de l'oxalate calcique, qui peut souvent être très-coloré. On fait sécher ce sel, puis on le fait rougir, ce qui le convertit en carbonate calcique. Ensuite on dissout le résidu dans de l'acide hydrochlorique, et l'on peut reconnaître avec certitude la présence de la chaux dans cette dissolution. Si la chaux ou un sel calcique est mêlé avec des substances organiques solides ou en bouillie, le mieux est de traiter la masse par de l'eau qu'on a acidulée avec de l'acide nitrique. La présence de la chaux dans la liqueur filtrée se constate ensuite de la manière qui a été précédemment indiquée. Lorsqu'au contraire du sulfate calcique se trouve mêlé avec des substances organiques solides ou en bouillie qui ne sont point susceptibles de se dissoudre dans l'eau pure, on traite la masse de la même manière que celle qui a été indiquée (pag. 6), pour le sulfate barytique en pareille circonstance.

Cependant au lieu de commencer par faire bouillir avec de l'eau la masse calcinée au rouge, on la traitera immédiatement par l'acide hydrochlorique dilué, attendu que le sulfure calcique formé est très-peu soluble dans l'eau.

5. MAGNÉSIE.

A l'état de pureté, la magnésie est une poudre blanche, qui ne se dissout presque point dans l'eau, et qui est infusible. Si l'on en répand un peu sur du papier de tournesol rouge, et qu'on l'humecte, elle le colore en bleu. Lorsqu'on verse sur elle une petite quantité d'eau, elle ne s'échauffe point.

L'acide sulfurique étendu ne produit pas de précipité dans les dissolutions concentrées des sels magnésiques.

L'acide hydrofluosilicique et l'acide perchlorique n'en font pas naître non plus.

Une dissolution de *potasse* détermine, dans la dissolution des sels magnésiques neutres, un précipité volumineux et floconneux d'hydrate magnésique, qui ne disparaît point quand on étend d'eau la liqueur. Si préalablement on a mêlé la dissolution magnésique avec une disso-

lution de chlorure ammonique, et qu'ensuite on ajoute de la potasse, le précipité est beaucoup moins considérable. Ce précipité disparaît également en grande partie lorsqu'on verse de la potasse dans une dissolution magnésique, et qu'ensuite on ajoute une dissolution de chlorure ammonique. Si alors on fait bouillir le tout, le précipité d'hydrate magnésique se manifeste toujours, quand la potasse se trouve en excès.

L'ammoniaque produit, dans les dissolutions magnésiques neutres, un précipité volumineux d'hydrate magnésique, qui disparaît complétement par l'addition d'une dissolution de chlorure ammonique. Si, à une dissolution magnésique neutre on ajoute un dissolution de chlorure ammonique, et qu'on verse ensuite de l'ammoniaque dans le mélange, il ne se forme pas de précipité, pourvu qu'on n'ait point mis trop peu de chlorure ammonique. Si la dissolution du sel magnésique n'est pas neutre, mais contient un acide libre, l'ammoniaque qu'on y ajoute en excès ne produit également point de précipité, quand l'acide libre n'est pas en trop petite quantité.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine, dans les dissolutions magnésiques neutres, un précipité volumineux de sous-carbonate magnésique, qui disparaît complétement par l'addition d'une dissolution de chlorure ammonique. Le carbonate potassique n'occasionne pas de précipité quand, avant de le verser dans la dissolution magnésique, on a mêlé celle-ci avec une dissolution de chlorure ammonique. Cependant si, dans les deux cas, on fait bouillir la liqueur, et si la quantité de carbonate potassique qu'on y a versée n'est pas trop faible, on voit survenir un précipité volumineux. Lorsqu'une dissolution d'un sel magnésique contient beaucoup d'acide libre, et qu'elle n'est pas trop concentrée, le carbonate potassique n'y produit pas de précipité, cependant par l'ébullition on en obtient alors un de sous-carbonate magnésique.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* ne produit pas de précipité, même dans les dissolutions neutres concentrées de sels magnésiques. Si l'on fait bouillir le mélange pendant longtemps, il se forme un précipité de sous-carbonate magnésique avec dégagement d'acide carbonique.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* ne détermine pas de précipité dans les dissolutions magnésiques, parce qu'ordinairement le carbonate ammoniacal contient du bicarbonate ammoniacal. Mais si l'on fait bouillir le tout, il se produit un précipité de sous-carbonate magnésique, qui disparaît par l'addition d'une dissolution de chlorure ammonique.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit un précipité de phosphate magnésique dans les dissolutions magnésiques neutres, quand elles sont concentrées, il n'en détermine point à froid, lorsque ces dissolutions sont étendues jusqu'à un certain point; mais si alors on fait bouillir le tout, on voit se former un précipité de phosphate magnésique, qui ne disparaît point par le refroidissement. Lorsqu'on a mêlé une dissolution de phosphate sodique avec une dissolution magnésique neutre, et que le mélange est assez étendu pour qu'il ne s'opère point de précipitation à froid, on obtient sur-le-champ un précipité de sous-phosphate ammoniaco-magnésique en ajoutant de l'ammoniaque ou du carbonate ammoniacal.

Les dissolutions d'*acide oxalique* et de *bioxalate potassique* ne produisent pas de précipité dans les dissolutions magnésiques neutres. Si la quantité de dissolution d'acide oxalique ou de sel d'oseille qu'on verse dans la liqueur n'est pas très-considérable, l'addition d'un excès d'ammoniaque fait naître un précipité d'oxalate magnésique, alors même que la dissolution avait été préalablement étendue d'une grande quantité d'eau. Mais si l'on a versé dans la dissolution magnésique une grande quantité d'une dissolution d'acide oxalique ou de bioxalate potassique, ou si la dissolution du sel magnésique n'était point neutre, mais contenait un acide libre, l'ammoniaque mise en excès ne produit pas de trouble, même dans des dissolutions très-concentrées.

Le *sulfhydrate ammonique* ne détermine pas de précipité dans les dissolutions magnésiques. Lorsque ce réactif en produit un dans les dissolutions magnésiques neutres, c'est une preuve qu'il contenait beaucoup d'ammoniaque libre.

Les dissolutions de *cyanure ferroso-potassique* et de *cyanure ferrico-potassique* ne font pas naître de précipité dans les dissolutions magnésiques.

Parmi les sels magnésiques solubles dans l'eau, il n'y a que le sulfate qui puisse supporter d'être rougi au contact de l'air sans subir de décomposition.

Les dissolutions des sels magnésiques neutres n'altèrent point la couleur du papier de tournesol.

La magnésie forme des sels insolubles ou fort peu solubles dans l'eau avec un très-grand nombre d'acides, par exemple avec les acides phosphorique, arsénique, carbonique et borique. Tous ces sels sont solubles dans l'acide sulfurique ou dans l'acide hydrochlorique. Quelques sursels magnésiques, lorsqu'on les a fait rougir au feu, ne se dissolvent dans ces acides qu'après qu'on les a fait chauffer jusqu'à l'ébullition avec de l'acide sulfurique concentré, tel est, par exemple, le surphosphate magnésique. Pour découvrir la présence de la magnésie dans les dissolutions acides des sels magnésiques, il faut faire bouillir ces dernières, souvent pendant un temps assez long, avec un excès d'une dissolution de potasse, la magnésie se précipite alors, tandis que l'acide qui était combiné avec elle et celui dont on s'est servi pour dissoudre le sel, s'unissent avec la potasse, et restent dans la

dissolution. Le précipité bien lavé est ensuite essayé au chalumeau, ou dissous dans un acide, par exemple dans l'acide hydrochlorique ou dans l'acide sulfurique étendu, afin de pouvoir être reconnu comme magnésie dans cette dissolution.

On peut encore reconnaître les sels magnésiques de la manière suivante : on en prend un petit morceau, qu'on fait rougir sur du charbon, à la flamme du *chalumeau*, qu'on humecte aussitôt après avec une dissolution de nitrate cobaltique, et qu'on chauffe de nouveau avec force à la flamme du chalumeau ; la pièce d'essai prend alors une couleur rouge pâle dans les endroits où elle était imbibée de nitrate cobaltique, ce qui n'arrive pas aux corps qui ne contiennent point de magnésie. La magnésie pure et le carbonate magnésique, mis en pâte avec de l'eau, étalés sur un charbon et chauffés au rouge, acquièrent également une couleur rouge avec la solution de cobalt. La présence d'oxides métalliques, d'alcalis et de terres s'oppose à la réaction de la solution de cobalt ; l'acide silicique, au contraire, n'y met point obstacle. (*Berzélius* : sur l'emploi du chalumeau, p. 61.)

—

Les dissolutions des sels magnésiques neutres se distinguent de celles des sels alcalins, en ce que l'ammoniaque et une dissolution de carbonate potassique y font naître des précipités blancs ; mais elles diffèrent de celles des sels barytiques, strontianiques et calciques, en ce que l'ammoniaque ne produit pas de précipité dans ces dernières.

Les dissolutions magnésiques acides se distinguent de celles des sels potassiques, sodiques et ammoniques, en ce qu'après qu'elles ont été sursaturées d'ammoniaque, une dissolution de phosphate sodique y fait naître un précipité blanc. On les distingue des dissolutions des sels lithiques, parce qu'un excès de potasse y produit un précipité, principalement lorsqu'on fait bouillir le tout ; de celles des sels barytiques et strontianiques, parce que l'acide sulfurique étendu n'y détermine pas de précipité, et de celles des sels calciques, par la manière dont elles se comportent avec les dissolutions d'acide oxalique.

—

La présence de *substances organiques* non volatiles peut souvent s'opposer, du moins en partie, à ce que la magnésie soit précipitée de ses dissolutions par les alcalis ; cependant, même lorsque la magnésie existe en très-petite quantité, et que les substances organiques sont en grande proportion, la première est précipitée des dissolutions par une dissolution de phosphate sodique, avec addition d'ammoniaque.

6. ALUMINE.

L'alumine pure est blanche, mais souvent aussi légèrement jaunâtre, et comme cornée, quand on l'a obtenue en faisant sécher doucement l'hydrate aluminique. Elle est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout avec facilité dans les acides, quand elle n'a point été préalablement rougie au feu. Par la calcination elle devient difficile à dissoudre, et presque insoluble dans certains acides. La meilleure manière de la dissoudre ensuite consiste à la mettre en digestion avec de l'acide hydrochlorique concentré auquel on a ajouté une très-petite quantité d'eau, ou à la faire chauffer avec un peu d'acide sulfurique étendu.

Aucun acide libre, même l'acide hydrofluosilicique, ne produit de précipité dans les dissolutions des sels aluminiques.

Une dissolution de *potasse* détermine, dans les dissolutions neutres des sels aluminiques, un précipité volumineux d'hydrate aluminique, qui se dissout complétement lorsqu'on ajoute de la potasse en excès. Une dissolution de chlorure ammonique fait naître un précipité d'hydrate aluminique dans une pareille dissolution.

L'*ammoniaque* produit, dans les dissolutions des sels aluminiques, un précipité volumineux d'hydrate aluminique qui est insoluble dans un excès d'ammoniaque. La présence du chlorure ammonique n'empêche pas la formation de ce précipité, non plus que celle des précipités produits par les réactifs suivans, ce qui ne permet pas qu'on confonde les sels aluminiques avec les sels magnésiques.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine, dans les dissolutions des sels aluminiques, un précipité d'hydrate aluminique aussi volumineux que celui qui résulte de l'ammoniaque, et qui est également insoluble dans un excès du réactif employé pour le faire naître. Si la dissolution était concentrée, il se produit, même dans les dissolutions aluminiques neutres, une effervescence qui est due au dégagement du gaz acide carbonique.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* donne lieu au même effet, seulement l'effervescence due au dégagement du gaz acide carbonique est plus forte encore.

Une dissolution de *carbonate ammonique* se comporte de la même manière.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit, dans les dissolutions aluminiques neutres, un précipité volumineux de phosphate aluminique, qui, de même que les autres précipités, est soluble dans les acides et dans une dissolution de potasse.

Les dissolutions d'*acide oxalique* et d'*oxalates neutres* ne déterminent pas de précipités dans les dissolutions aluminiques neutres.

Si l'on ajoute à une dissolution d'alumine de la *potasse* ou du *carbonate potassique*, et qu'on verse ensuite dans la liqueur assez d'*acide sulfurique* pour que ce dernier prédomine un peu, il se forme au bout de quelque temps des cristaux d'alun, lorsque la dissolution aluminique n'était pas trop étendue. Quand la liqueur est trop

étendue, il faut préalablement la concentrer par l'évaporation, si l'on veut que des cristaux d'alun s'y forment par l'addition de la potasse et de l'acide sulfurique.

L'ammoniaque donne aussi, comme la potasse, dans les mêmes circonstances, des cristaux d'alun avec les dissolutions d'alumine.

Les dissolutions de *cyanure ferroso-potassique* et de *cyanure ferrico-potassique* ne produisent pas de précipité dans les dissolutions aluminiques.

Le *sulfhydrate ammonique* fait naître, dans les dissolutions aluminiques neutres, un précipité d'hydrate aluminique; du gaz sulfide hydrique est mis en liberté, et se dégage avec effervescence, quand les dissolutions sont très-concentrées. Ce précipité étant formé d'hydrate aluminique pur, est soluble dans une dissolution de potasse.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* ne détermine pas de précipité dans les dissolutions aluminiques neutres; le gaz sulfide hydrique n'en fait point naître non plus dans les dissolutions d'alumine par la potasse.

Les sels aluminiques neutres solubles rougissent le papier de tournesol bleu.

Les sels aluminiques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir.

L'alumine forme, avec un très-grand nombre d'acides, par exemple avec l'acide phosphorique, l'acide arsenique, etc., des sels qui, à l'état neutre, sont insolubles dans l'eau. Ces sels, quand on ne les a point fait rougir au feu, se dissolvent très-facilement dans l'acide hydrochlorique ou dans l'acide sulfurique, de même que dans une dissolution de potasse. Les dissolutions des phosphate, arseniate, etc. aluminiques dans les acides et dans une solution de potasse se comportant avec les réactifs de la même manière à peu près qu'une dissolution d'alumine pure, ces sels peuvent aisément être confondus avec l'alumine pure. Il faut donc, pour les distinguer de cette dernière, aller à la recherche des acides qui peuvent être combinés avec elle. On trouvera plus loin l'indication de la marche à suivre pour cela.

Le *chalumeau* fait très-bien reconnaître l'alumine, soit à l'état de pureté, soit même dans la plupart de ses combinaisons, surtout lorsque ces dernières ne jouissent pas d'une grande fusibilité. En effet si l'on en fait rougir une petite quantité sur du charbon, à la flamme du chalumeau, et qu'ensuite on l'humecte avec une solution de nitrate cobaltique, on obtient, en chauffant de nouveau avec force, une belle couleur bleue, ce qui n'arrive pas quand on opère sur des corps qui ne contiennent point d'alumine. La belle couleur bleue ne paraît pure qu'à la lumière du jour; à la lumière artificielle elle est d'un violet sale. (*Berzélius*, sur l'emploi du chalumeau, p. 61.)

—

Les dissolutions des sels aluminiques se distinguent de celles des sels alcalins, en ce que l'ammoniaque y produit un précipité; de celles des sels barytiques, strontianiques et calciques, en ce que l'ammoniaque ne fait pas naître de précipité dans ces dernières, mais que l'acide sulfurique en détermine un, au moins lorsque la dissolution calcique n'est point trop étendue; enfin de celles des sels magnésiques, par la manière dont elles se comportent avec les dissolutions de potasse et de chlorure ammonique.

—

Dans une dissolution aluminique qui contient beaucoup de *substances organiques*, notamment de celles que l'action de la chaleur ne volatilise pas sans les décomposer, mais détruit au contraire, en laissant une grande quantité de charbon, la présence de l'alumine ne peut souvent point être reconnue par les réactifs ordinaires, même lorsque le liquide n'a presque pas de couleur. L'ammoniaque et les dissolutions de carbonate potassique et de carbonate ammoniacal ne produisent pas de précipité d'alumine dans ces dissolutions, même lorsqu'on les y verse en très-grand excès. Il s'y forme difficilement aussi des cristaux d'alun, par l'addition de potasse et d'acide sulfurique. On ne peut donc découvrir la présence de l'alumine, dans les dissolutions contenant beaucoup de substances organiques, qu'en évaporant la liqueur jusqu'à siccité, et faisant rougir le résidu, ce qui détruit les substances organiques. Après la calcination, on fait digérer le résidu avec un acide, par exemple avec de l'acide hydrochlorique ou de l'acide sulfurique, puis, à l'aide des réactifs ordinaires, on recherche l'alumine dans la dissolution filtrée. Lorsque de l'alumine se trouve contenue dans des substances organiques solides ou en bouillie, il faut également détruire ces dernières, en faisant rougir le tout, et ensuite on découvre la présence de l'alumine par les mêmes moyens.

10. GLUCINE

La glucine, à l'état de pureté, est blanche et insoluble dans l'eau. Elle se dissout dans les acides, moins aisément toutefois lorsqu'elle a été rougie au feu.

Les acides libres, même l'acide hydrofluosilicique, ne produisent pas de précipité dans les dissolutions glucinques.

Une dissolution de *potasse* y fait naître, de même que dans les dissolutions aluminiques, un précipité volumineux d'hydrate glucique, qui est complétement soluble dans un excès de potasse. Une dissolution de chlorure ammonique détermine un précipité d'hydrate glucique dans cette dissolution.

L'ammoniaque détermine, dans les dissolutions gluciques, un précipité volumineux d'hydrate glucique, qui est insoluble dans un excès

du réactif. Une dissolution de chlorure ammonique n'empêche pas la formation de ce précipité, non plus que celle des précipités qui sont provoqués par les réactifs suivans.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit, dans les dissolutions glucïques, un précipité volumineux de carbonate glucïque, qui se dissout dans un grand excès du réactif.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* se comporte de la même manière.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* agit de même que le carbonate potassique : seulement le carbonate glucïque précipité se dissout plus aisément dans le carbonate ammoniacal que dans le carbonate potassique.

Une dissolution de *phosphate sodique* fait naître un précipité volumineux de phosphate glucïque dans les dissolutions glucïques.

Les dissolutions d'*acide oxalique* et d'*oxalates* ne produisent pas de précipité dans les dissolutions glucïques.

Quand on verse de la *potasse* dans une dissolution glucïque, et qu'on sursature un peu celle-ci d'acide sulfurique, il ne s'y forme pas de cristaux d'alun.

Les dissolutions de *cyanure ferroso-potassique* et de *cyanure ferrico-potassique* ne produisent pas de précipité dans les dissolutions glucïques.

Le *sulfhydrate ammonique* détermine, dans les dissolutions glucïques neutres, un précipité d'hydrate glucïque, qui est soluble dans une dissolution de potasse.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* ne fait pas naître de précipité dans les dissolutions glucïques.

Un caractère distinctif pour les sels glucïques est, suivant *Berzélius*, que, si l'on mêle leurs dissolutions chaudes avec une dissolution également chaude de fluorure de potassium, jusqu'à ce qu'un précipité commence à paraître, et qu'on laisse alors refroidir le mélange, il se dépose un sel double peu soluble en cristaux écailleux.

Le papier de tournesol est rougi par les dissolutions glucïques neutres.

Les sels glucïques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir au feu.

La glucine forme, avec un très-grand nombre d'acides, des sels qui, à l'état neutre, sont insolubles dans l'eau ; ces sels sont souvent, comme les sels aluminiques correspondans, difficiles à distinguer de la glucine pure.

La glucine et la plupart de ses combinaisons, exposées à la flamme du *chalumeau*, après avoir été humectées avec de la dissolution de nitrate cobaltique, se colorent, non en bleu, mais en gris foncé ou en noir.

—

Les dissolutions glucïques se distinguent de celles des sels alcalins, comme aussi de celles des sels barytiques, strontianiques, calciques et magnésiques, par les mêmes caractères qui établissent la distinction entre celles-ci et les dissolutions aluminiques. On les distingue de ces dernières par la manière dont elles se comportent avec les dissolutions des carbonates alcalins, notamment avec celle du carbonate ammoniacal, par leur réaction avec la potasse et l'acide sulfurique, enfin, quand elles sont à l'état solide, par la manière dont elles se comportent au chalumeau avec la dissolution de nitrate cobaltique.

—

Quand une dissolution glucïque contient beaucoup de *substances organiques* non volatiles, on ne peut pas plus y reconnaître l'existence de la glucine, à l'aide des réactifs ordinaires, qu'il n'est possible, en pareille circonstance, de constater celle de l'alumine. Il faut également alors évaporer la liqueur jusqu'à siccité, faire rougir le résidu, puis le traiter par l'acide hydrochlorique, et rechercher la glucine dans la dissolution par cet acide.

11. THORINE.

La thorine étant extrêmement rare, je n'ai point eu occasion de l'étudier ni d'examiner la manière dont elle se comporte avec les réactifs. Ce que je vais dire à son égard est tiré d'un mémoire de *Berzélius* sur cette substance. (*Poggendorff's* Annalen der Physik und Chemie, Bd. XVI S. 385.)

La thorine pure est incolore. Après avoir été rougie au feu, elle ne se dissout dans aucun acide, si ce n'est dans l'acide sulfurique concentré auquel on a ajouté un poids d'eau égal au sien, encore même la dissolution ne s'effectue-t-elle qu'avec le secours de la chaleur. Lors même que la thorine a été chauffée jusqu'au rouge avec des alcalis purs ou des carbonates alcalins, ces traitemens ne la rend point soluble dans l'acide hydrochlorique ou dans l'acide nitrique, comme le deviennent presque tous les autres oxides qui sont insolubles dans les acides après avoir été rougis, les acides ne s'emparent que des substances étrangères avec lesquelles elle peut être mêlée, et qu'ils ne sauraient enlever tant qu'on ne l'a pas fait rougir avec de l'alcali. L'hydrate thorique, au contraire, se dissout très-aisément dans les acides, quand il est humide ; après qu'il a été desséché, sa dissolution s'opère plus difficilement et avec lenteur.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions thoriques, un précipité gélatineux d'hydrate thorique, qui ne tarde cependant pas à se rassembler au fond du vase, et qui est insoluble dans un excès du réactif.

L'*ammoniaque* se comporte de même.

Les dissolutions de *carbonate potassique* et de *carbonate ammoniacal* déterminent, dans les dissolutions thoriques un précipité de sous-carbonate thorique qui est soluble dans un excès du réactif. La solution s'opère assez facilement lorsque la dissolution du carbonate est concen-

trée, et difficilement, au contraire, quand celle-ci est trop étendue.

Une dissolution de *phosphate sodique* forme, dans les dissolutions thoriques, un précipité blanc et floconneux de phosphate thorique, qui est insoluble dans un excès d'acide phosphorique.

Une dissolution d'*acide oxalique* en produit un d'oxalate thorique blanc, pesant, insoluble dans un excès d'acide oxalique, et qui n'est non plus qu'extrêmement peu soluble dans d'autres acides libres et étendus.

Une dissolution de *sulfate potassique* trouble les dissolutions thoriques, lentement à la vérité, mais précipite la thorine en totalité sous forme de sulfate thorico-potassique lorsque la dissolution du sulfate est concentrée et mise en excès.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit, dans une dissolution thorique neutre, un précipité blanc et pesant de cyanure ferroso-thorique, qui est soluble dans les acides.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne fait pas naître de précipité dans les dissolutions thoriques.

Le *sulfhydrate ammonique* détermine dans les dissolutions thoriques neutres, un précipité d'hydrate thorique.

Le *sulfide hydrique*, liquide ou gazeux, ne précipite pas les dissolutions thoriques.

Les sels thoriques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir au feu. Les dissolutions de plusieurs d'entr'eux, par exemple celle du sulfate, sont précipitées par l'ébullition. Cependant cette réaction n'a point lieu quand il se trouve des bases avec lesquelles la thorine forme des sels doubles.

—

Les dissolutions thoriques se distinguent des dissolutions alcalines, barytiques, strontianiques et calciques, parce que l'ammoniaque en précipite la terre, des dissolutions magnésiques, par la manière dont elles se comportent avec l'ammoniaque et le chlorure ammonique, enfin des dissolutions aluminiques et glaciques, parce que la dissolution de potasse y fait naître un précipité qui n'est point soluble dans un excès du réactif.

12. YTTRIA.

L'hydrate yttrique pur est blanc, il devient d'un jaunâtre sale quand on le fait rougir au feu. Il se dissout aisément dans les acides.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions yttriques, un volumineux précipité blanc d'hydrate yttrique, qui est insoluble dans un excès du réactif.

L'*ammoniaque* se comporte de même.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine, dans les dissolutions yttriques, un volumineux précipité blanc de carbonate yttrique, qui se dissout un peu dans un grand excès du réactif.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* y produit un volumineux précipité blanc de carbonate yttrique, qui se dissout en entier dans un très-grand excès du réactif.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte de la même manière.

Une dissolution de *phosphate sodique* fait naître, dans les dissolutions des sels yttriques neutres, un précipité blanc de phosphate yttrique, qui est soluble dans l'acide hydrochlorique, et qui se précipite de cette dissolution quand on la fait bouillir.

Une dissolution d'*acide oxalique* produit, même dans les dissolutions yttriques un peu acides, un volumineux précipité blanc d'oxalate yttrique, qui est soluble dans l'acide hydrochlorique.

Une dissolution de *sulfate potassique* détermine, au bout de quelque temps, dans les dissolutions yttriques, un précipité de sulfate yttrico-potassique difficile à dissoudre, mais qui se dissout complétement dès qu'on ajoute de l'eau, même quand celle-ci tient du sulfate potassique en dissolution.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité blanc de cyanure ferroso-yttrique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne fait pas naître de précipité.

Le *sulfhydrate ammonique* donne lieu à un précipité d'hydrate yttrique dans les dissolutions yttriques neutres.

Le *sulfide hydrique*, dissous dans l'eau ou à l'état gazeux, ne produit pas de précipité dans les dissolutions yttriques.

Les dissolutions des sels yttriques neutres rougissent le papier de tournesol.

Les sels yttriques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir au feu.

Les sels yttriques insolubles dans l'eau sont souvent un peu difficiles à distinguer de l'yttria.

L'yttria, comme la glucine, de même que laquelle elle se comporte sous ce rapport, n'est pas facile à distinguer, au chalumeau, des terres qui lui ressemblent.

—

Les dissolutions yttriques se distinguent des dissolutions alcalines, barytiques, strontianiques, calciques et magnésiques, par les mêmes caractères qui établissent la différence entre celles-ci et les dissolutions aluminiques. Elles se distinguent de ces dernières et des dissolutions glaciques, en ce qu'elles donnent, par la dissolution de potasse, un précipité qui est insoluble dans un excès du réactif, et des dissolutions thoriques, en ce que celles-ci forment avec le sulfate potassique un sel double, qui est insoluble dans une dissolution saturée de sulfate potassique.

—

La présence de *substances organiques* non vo-

latiles s'oppose à ce que l'yttria soit précipitée de ses dissolutions par les alcalis.

13 OXIDES DU CÉRIUM.

1° OXIDE CÉREUX.

A l'état de pureté l'*hydrate céreux* est blanc; mais, à l'air, il devient jaunâtre, en absorbant de l'oxigène. Lorsqu'on le fait rougir au contact de l'air, il acquiert une couleur rouge briquetée, parce qu'il se convertit en oxide cérique. Il se dissout aisément dans les acides. L'acide hydrochlorique, à chaud, le dissout presque toujours avec un faible dégagement de chlore; cependant ce n'est point là une propriété de l'oxide céreux, mais bien de *l'oxide cérique*, dont il y a toujours une certaine quantité dans l'oxide céreux, à cause de la facilité avec laquelle ce dernier absorbe l'oxigène de l'air quand il est humide.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions céreuses, un volumineux précipité blanc d'hydrate céreux, qui est insoluble dans un excès du réactif.

L'*ammoniaque* se comporte de même.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine un volumineux précipité blanc de carbonate céreux, qui est fort peu soluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* et de *carbonate ammoniacal* se comporte de même.

Une dissolution de *phosphate sodique* donne un précipité blanc de phosphate céreux dans les dissolutions céreuses neutres.

Une dissolution d'*acide oxalique* produit sur-le-champ, même dans les dissolutions céreuses acides, quand elles ne contiennent pas trop d'acide libre, un précipité blanc d'oxalate céreux, qui est soluble dans un grand excès d'acide hydrochlorique.

Une dissolution de *sulfate potassique*, versée dans des dissolutions céreuses qui ne soient pas trop étendues, opère, sinon sur-le-champ, du moins au bout de quelque temps, un précipité cristallin de sulfate céroso-potassique, qui est très-peu soluble dans l'eau, et insoluble dans une solution de sulfate potassique.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité blanc de cyanure ferroso-céreux dans les dissolutions céreuses.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* n'y détermine pas de précipité.

Le *sulfhydrate ammonique* produit, dans les dissolutions céreuses neutres, un précipité blanc, d'hydrate céreux.

Le *sulfide hydrique*, dissous dans l'eau ou à l'état de gaz, ne fait pas naître de précipité dans les dissolutions céreuses.

Les dissolutions céreuses neutres rougissent le papier de tournesol.

Les sels céreux solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir; il faut excepter seulement le sulfate céroso-potassique.

On éprouve quelques difficultés à constater la présence de l'oxide céreux dans les combinaisons céreuses susceptibles d'être dissoutes par l'eau. Le mieux est de dissoudre ces combinaisons dans un acide, et, en plongeant dans la liqueur une croûte cristalline de sulfate potassique, de provoquer la formation d'un sulfate céroso-potassique, qui est insoluble dans une solution de sulfate potassique.

Au *chalumeau* l'oxide céreux se convertit en oxide cérique. Le borax et le sel de phosphore dissolvent celui-ci dans la flamme extérieure, et en font un verre rouge, dont la couleur s'affaiblit par le refroidissement, de manière à finir souvent par disparaître tout-à-fait. Cette couleur se perd entièrement dans la flamme intérieure. (*Berzélius*, sur l'emploi du chalumeau, p. 127.)

Les dissolutions céreuses se distinguent des dissolutions alcalines, barytiques, strontianiques, calciques et magnésiques, à l'aide des mêmes caractères qui établissent la différence entre celles-ci et les dissolutions aluminiques. L'oxide céreux diffère de l'alumine et de la glucine par son insolubilité dans un excès de potasse. Il ne diffère de la thorine que parce que celle-ci ne prend pas la couleur de l'oxide cérique quand on la fait rougir, et parce que, ni avec le borax, ni avec le sel de phosphore, elle ne donne, au chalumeau, un verre coloré, soit avant, soit après le refroidissement, pourvu qu'on ait eu soin de la débarrasser complétement d'oxide ferrique. Enfin il diffère de l'yttria par le même caractère, et par la manière dont les dissolutions se comportent avec la solution de sulfate potassique.

Les alcalis ne précipitent pas l'oxide céreux d'une dissolution céreuse qui contient des *substances organiques* non volatiles.

2° OXIDE CÉRIQUE.

L'oxide cérique est d'un rouge briqueté et pulvérulent. A chaud, il se dissout dans l'acide hydrochlorique, avec dégagement de gaz chlore. La dissolution contient alors du chlorure céreux, et se comporte, par conséquent, avec les réactifs, de la même manière que les dissolutions céreuses. Lors même que l'oxide cérique a été dissous par l'ébullition dans de l'acide sulfurique étendu, cette dissolution se comporte avec les réactifs de même que les dissolutions céreuses. Cependant les précipités blancs d'oxide céreux ont quelquefois alors une teinte jaunâtre provenant d'une certaine quantité d'oxide cérique qu'ils contiennent.

14. ZIRCONE.

L'hydrate zirconique forme, comme l'hydrate aluminique, une masse faiblement jaunâtre et cornée, qui se dissout aisément dans les acides, par exemple dans l'acide hydrochlorique, surtout lorsqu'on la chauffe avec ce réactif. Si l'on calcine cette masse, lorsqu'elle commence à devenir rouge, on aperçoit un dégagement de lumière, et, après la calcination de l'hydrate, la zircone est blanche. Sous cette forme, presque tous les acides refusent de la dissoudre. Cependant, après avoir été bouillie pendant long-temps avec de l'acide sulfurique, elle redevient soluble dans l'eau bouillante.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions des sels zirconiques, de même que dans les dissolutions aluminiques, un précipité volumineux d'hydrate zirconique, mais qui est insoluble dans un excès de réactif.

L'*ammoniaque* se comporte de même.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine, dans les dissolutions zirconiques, un précipité volumineux de carbonate zirconique, qui est peu soluble dans un grand excès de réactif.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* se comporte de la même manière.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* agit de même, cependant un excès de réactif redissout plus facilement le précipité.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit un précipité volumineux de phosphate zirconique dans les dissolutions zirconiques.

Une dissolution d'*acide oxalique* donne un précipité volumineux d'oxalate zirconique, qui n'est soluble que dans un grand excès d'acide hydrochlorique.

Une dissolution concentrée de *sulfate potassique* détermine, au bout de quelque temps, un précipité blanc de sulfate zirconico-potassique, qui se dissout dans une grande quantité d'acide hydrochlorique. Le précipité, quand il s'est formé à chaud, est presque insoluble dans l'eau et dans les acides.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité blanc.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne fait pas naître de précipité.

Le *sulfhydrate ammonique* produit un volumineux précipité d'hydrate zirconique.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* ne détermine pas de précipité.

Les dissolutions zirconiques neutres rougissent le papier de tournesol.

Les sels zirconiques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir.

Celles des combinaisons de la zircone avec les acides que l'on ne peut point dissoudre dans l'eau sont, dans certains cas, difficiles à distinguer de la zircone pure.

Il n'est pas possible de bien distinguer, au moyen du chalumeau, la zircone des substances qui lui ressemblent.

—

Les dissolutions zirconiques se distinguent des dissolutions alcalines, barytiques, strontianiques, calciques et magnésiques, par les mêmes caractères qui établissent la différence entre celles-ci et les dissolutions aluminiques. On distingue la zircone de l'alumine et de la glucine par son insolubilité dans un excès de potasse; de la thorine et de l'yttria, parce que la dissolution de zircone, quand on y verse à chaud une solution de sulfate potassique, donne un précipité qui est presque insoluble dans l'eau et même dans les acides, tandis que ceux qui sont fournis par la thorine et l'yttria peuvent se dissoudre dans une grande quantité d'eau. La zircone diffère encore de l'yttria en ce qu'après avoir été rougie au feu, elle est insoluble dans les acides, l'acide sulfurique excepté, tandis que l'yttria, traitée de la même manière, se dissout assez facilement dans l'acide hydrochlorique. Enfin on la distingue de l'oxide céreux parce que, lorsqu'on la fait rougir au feu, elle ne prend pas la couleur de l'oxide cérique, et parce que, traitée au chalumeau, soit avec le borax, soit avec le sel de phosphore, elle donne un verre qui n'est coloré ni avant ni après le refroidissement, pourvu qu'on ait commencé par la purger complètement d'oxide ferrique.

—

La présence de matières organiques non volatiles s'oppose à ce que la zircone soit précipitée par les alcalis de ses dissolutions.

15. OXIDES DE MANGANÈSE.

1° Oxide manganeux.

L'oxide manganeux se présente rarement à l'état de pureté dans les recherches analytiques. Il est alors pulvérulent et d'un gris-vert. Exposé à l'air, il absorbe peu à peu de l'oxigène, et brunit. Lorsqu'il est exempt d'oxide manganique, il se dissout dans l'acide hydrochlorique, sans que la liqueur exhale l'odeur du chlore quand on la chauffe. L'hydrate manganeux est blanc; mais il absorbe rapidement l'oxigène de l'air, ce qui lui fait prendre une teinte brune.

Les sels manganeux sont blancs, mais possèdent d'ordinaire une teinte rougeâtre.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions manganeuses, un précipité blanc d'hydrate manganeux qui, exposé à l'air, devient très-promptement jaunâtre, brunit, et enfin noircit, ce qui arrive principalement sur les points par lesquels il se trouve en contact avec l'air atmosphérique. Si dans une dissolution manganeuse on verse une dissolution de chlorure ammonique, puis une solution de potasse, il se

forme également un précipité blanc, qui ne brunit pas si facilement par l'action de l'air.

L'*ammoniaque* produit, dans les dissolutions manganeuses neutres, un précipité blanc d'hydrate manganeux, qui, en très-peu de temps, brunit beaucoup à l'air, et qui finit par devenir noir dans tous les points où il se trouve en contact avec ce dernier. Si l'on a commencé par verser une dissolution de chlorure ammonique dans la dissolution manganeuse, l'ammoniaque ne fait point naître de précipité. Une dissolution de chlorure ammonique dissout également avec facilité le précipité que l'ammoniaque a déterminé dans les dissolutions manganeuses. Mais une semblable dissolution claire et limpide qu'on laisse exposée à l'air, y devient brune et dépose de l'oxide manganique brun-noirâtre et insoluble. Ce phénomène a lieu d'abord à la surface de la liqueur, et là l'oxide, qui s'est séparé, s'attache aux parois du vase. Lorsqu'on a produit un précipité dans une dissolution manganeuse, en y versant de l'ammoniaque, et qu'on a laissé le tout exposé à l'air pendant long-temps, jusqu'à ce que le précipité soit devenu brun, une dissolution de chlorure ammonique dissout l'oxide manganeux qui peut encore exister, mais n'attaque point l'oxide manganique brun-noirâtre qui s'est formé.

Une dissolution de *carbonate potassique* occasionne, dans les dissolutions manganeuses, un précipité blanc de carbonate manganeux, qui ne change point de couleur par son exposition à l'air, et qui n'est que peu soluble dans une dissolution de chlorure ammonique.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* produit un précipité blanc de bicarbonate manganeux dans les dissolutions manganeuses. Ce précipité ne se forme qu'au bout d'un certain laps de temps, lorsque les dissolutions sont étendues. Si une dissolution manganeuse contient du chlorure ammonique, le carbonate potassique n'y fait pas naître de précipité sur-le-champ, mais bien au bout de quelque temps.

Une dissolution de *carbonate ammonique* détermine, dans les dissolutions manganeuses, un précipité blanc de carbonate manganeux, qui ne change pas de couleur à l'air, et dont il ne se dissout pas beaucoup dans une dissolution de chlorure ammonique.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit, dans les dissolutions manganeuses, un précipité blanc de phosphate manganeux, qui ne change point à l'air.

Une dissolution d'*acide oxalique* détermine, au bout de quelque temps, dans les dissolutions manganeuses neutres, un dépôt cristallin blanc d'oxalate manganeux, qui ne se dissout point dans de l'acide oxalique libre. Ce dépôt d'oxalate manganeux cristallin se forme même quand on verse une dissolution d'acide oxalique dans une dissolution concentrée de sulfate manganeux, mais les cristaux ne se produisent pas dans les dissolutions manganeuses étendues. Ils se dissolvent aussi dans l'acide sulfurique ou dans l'acide hydrochlorique. Les dissolutions des oxalates donnent lieu au même dépôt cristallin d'oxalate manganeux dans les dissolutions manganeuses. Si l'on verse une dissolution d'acide oxalique ou d'un oxalate dans une dissolution manganeuse étendue, et qu'on n'obtienne point ainsi de précipité, celui-ci se produit par une addition d'ammoniaque. Cependant si la dissolution manganeuse contient du chlorure ammonique, ou si elle est acide, ou enfin si l'on y a versé une quantité considérable d'acide oxalique ou d'oxalate, l'ammoniaque ne donne point naissance à un précipité, mais alors, quand la liqueur reste exposée à l'air, il se forme de l'oxide manganique brun-noir et insoluble.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit, dans les dissolutions manganeuses, un précipité blanc de cyanure ferroso-manganeux, qui a une teinte rougeâtre, et qui est soluble dans les acides libres.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* y détermine un précipité brun de cyanure ferrico-manganeux, qui ne se dissout pas dans les acides libres.

Le *sulfhydrate ammonique* détermine, dans les dissolutions manganeuses, un précipité de sulfure manganique couleur de chair tirant sur le jaunâtre. Pour bien juger de la couleur du précipité, quand il est peu abondant, il ne faut l'examiner qu'après qu'il s'est entièrement rassemblé au fond du vase, parce que sa teinte ne paraît pas pure tant qu'il est suspendu dans la liqueur, que le réactif ajouté en excès colore en jaunâtre. Le précipité est insoluble dans un excès de sulfhydrate ammonique. Quand le précipité de sulfure manganique couleur de chair, de sulfure de manganèse, entre en contact avec l'air, ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on le réunit sur un filtre, il s'oxide à la surface, et devient brun noir.

Le *sulfide hydrique*, dissous dans l'eau ou gazeux, ne produit pas de précipité dans les dissolutions manganeuses neutres, lorsque l'acide qu'elles contiennent n'est pas du nombre des très-faibles. Mais, après l'addition de sulfide hydrique dissous dans l'eau, un précipité de sulfure manganique pâle et couleur de chair se forme dès qu'on fait tomber une goutte d'ammoniaque dans la liqueur.

Parmi les sels manganeux solubles dans l'eau, il n'y a que le sulfate qu'on puisse rougir au feu, avec le contact de l'air, sans qu'il se décompose; mais celui-là même ne se dissout plus complètement dans l'eau après qu'il a subi une trop forte calcination.

Les dissolutions des sels manganeux neutres n'altèrent point le papier de tournesol.

Les combinaisons de l'oxide manganeux avec des acides qui, à l'état neutre, ne se dissolvent point dans l'eau, sont solubles dans les acides libres, par exemple dans l'acide sulfurique étendu ou dans l'acide hydrochlorique. On reconnaît la

présence de l'oxide manganeux dans ces dissolutions, en neutralisant l'acide libre par le moyen de l'ammoniaque, et principalement par le sulfhydrate ammonique, qui donne lieu au précipité caractéristique de sulfure de manganèse couleur de chair jaunâtre. Le sel manganeux insoluble dans l'eau est ordinairement précipité par l'ammoniaque avec la couleur blanche qui lui est propre, mais qui devient couleur de chair par l'addition du sulfhydrate ammonique. Lorsque l'oxide manganeux est combiné avec un acide que le sulfhydrate ammonique précipite sous la forme de sulfure métallique, par exemple avec de l'acide arsénique, il faut ajouter un excès de sulfhydrate ammonique, dans lequel ce dernier se dissout à l'état de sulfure métallique, tandis que le sulfure de manganèse reste sans se dissoudre.

Les sels manganeux sont très-remarquables par la manière dont ils se comportent au chalumeau. Quand on les expose à la flamme extérieure sur un charbon, avec du borax ou du sel de phosphore, ils se dissolvent en prenant une couleur améthyste, qui disparaît complètement dans la flamme intérieure, et reparaît dans l'extérieure. Les plus petites quantités d'un sel manganeux se reconnaissent au chalumeau, en les faisant fondre avec de la soude sur une feuille de platine; la masse fondue prend alors une teinte verte. (*Berzél.*: sur l'emploi du chalumeau p. 120).

—

Les dissolutions des sels manganeux se distinguent tellement par leur manière de se comporter envers le sulfhydrate ammonique, qu'il n'est pas possible de les confondre avec celles des sels alcalins et terreux.

—

Quand une dissolution manganeuse contient beaucoup de *substances organiques*, le mieux est de précipiter l'oxide par le sulfhydrate ammonique, et d'essayer au chalumeau le sulfure de manganèse ainsi obtenu. Si l'oxide manganeux se trouve contenu dans une substance organique solide ou en bouillie, il suffit d'en incinérer un peu sur une feuille de platine à la flamme du chalumeau, et de fondre le résidu avec de la soude sur une feuille du même métal.

2° Oxide manganique.

L'oxide manganique pur a une couleur noire, sa poudre est noire aussi. Il se dissout dans l'acide hydrochlorique, en donnant une liqueur d'un brun foncé, qui, même à froid, exhale l'odeur du chlore, parce qu'il y a continuellement du chlorure manganique qui se réduit à l'état de chlorure manganeux. Quand on fait bouillir l'oxide manganique avec de l'acide hydrochlorique, la réduction s'opère d'une manière rapide. La liqueur perd alors sa teinte foncée, pendant qu'une forte odeur de chlore se dégage. La dissolution bouillie se comporte ensuite avec les réactifs comme le ferait une dissolution manganeuse. Si l'on fait digérer de l'oxide manganique avec de l'acide sulfurique un peu étendu, il s'y dissout en produisant une liqueur violette, qui, soumise à l'ébullition, ne se décompose pas aussi vite que celle dans l'acide hydrochlorique. Mais la décomposition s'opère facilement lorsqu'on chauffe la dissolution et qu'on y ajoute des substances organiques, par exemple du sucre et de l'alcool, en même temps la liqueur se décolore. L'oxide manganique ne se dissout presque pas dans l'acide nitrique.

L'hydrate manganique qu'on trouve dans la nature, ressemble au suroxide de manganèse, et peut être confondu avec lui dans le commerce, parce que, comme lui, il a une couleur noire quand il se présente sous la forme cristalline. Cependant il se distingue du suroxide, parce qu'il donne un trait brun sur la porcelaine non vernie, tandis que ce dernier en donne un noir, et parce qu'il dégage des vapeurs d'eau quand on le chauffe dans un petit tube de verre scellé à l'une de ses extrémités.

Au *chalumeau*, l'oxide manganique et ses combinaisons se comportent comme l'oxide et les sels manganeux.

Une dissolution de *potasse* produit un volumineux précipité brun foncé d'hydrate manganique dans la dissolution hydrochlorique de l'oxide manganique. La présence du chlorure ammonique n'empêche ni ce réactif, ni les suivans, de faire naître ce précipité.

L'*ammoniaque* se comporte de même.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine un précipité volumineux et brun d'hydrate manganique dans la dissolution hydrochlorique de l'oxide manganique.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* produit le même effet.

Une dissolution de *carbonate ammonique* se comporte de la même manière.

Une dissolution de *phosphate sodique* fait naître un précipité brun de phosphate manganique dans la dissolution hydrochlorique de l'oxide manganique, quand on a neutralisé aussi exactement que possible cette dernière par l'ammoniaque. Ce précipité est d'une couleur plus claire, et beaucoup plus volumineux encore, que ceux qu'on obtient à l'aide des réactifs précédens.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne produit pas de précipité dans la dissolution manganique; cependant la liqueur se décolore au bout d'un long laps de temps.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* détermine un précipité gris-verdâtre.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* donne un précipité brun dans cette dissolution, de même que dans les dissolutions manganeuses.

Le *sulfhydrate ammonique* produit, dans une dissolution manganique qui a été saturée avec de l'ammoniaque, le même précipité de sulfure manganeux couleur de chair que dans les dissolutions manganeuses. Si l'on a saturé la dissolution manganique avec de l'ammoniaque, et qu'on ait ainsi précipité l'oxide manganique

sous la forme d'une poudre brune foncée, celle-ci, quand on ajoute du sulfhydrate ammonique, devient couleur de chair, et se convertit en sulfure de manganèse.

Le *sulfide hydrique* à l'état liquide ou gazeux détermine, dans les dissolutions manganiques, un précipité blanc, laiteux, qui est dû à du soufre mis en liberté, tandis que l'oxide manganique se réduit et passe à l'état d'oxide manganeux.

—

3° SUROXIDE DE MANGANÈSE.

Le suroxide de manganèse est noir, et ses cristaux laissent une marque d'un noir pur sur la porcelaine non vernie. Quand on le fait rougir au feu, il brunit, en dégageant du gaz oxigène, et se convertit en oxide manganeux : cependant il faut pour cela une assez forte chaleur. Lorsque le suroxide est pur, il ne donne point d'eau si on le fait chauffer dans un tube de verre soudé à l'une de ses extrémités; quand on voit paraître des vapeurs aqueuses, c'est une preuve qu'il contenait de l'hydrate manganique, ce qui arrive fort souvent. Le suroxide de manganèse se dissout dans l'acide hydrochlorique, au milieu d'un dégagement de chlore gazeux, et en donnant une liqueur brune, qui contient de l'oxide manganique. Il se dissout dans l'acide sulfurique, à la faveur de l'ébullition, en dégageant du gaz oxigène, et produisant une liqueur violette, qui contient également de l'oxide manganique. La présence de substances organiques favorise sa dissolution, alors cependant il se convertit en oxide manganeux, sans qu'il se dégage de gaz chlore ni de gaz oxigène, mais avec dégagement de gaz acide carbonique.

16. OXIDE ZINCIQUE.

A l'état de pureté, l'oxide zincique est blanc. Lorsqu'on le chauffe, il se colore en jaune citrin, mais il redevient blanc en se refroidissant. Il n'est point volatil à la chaleur, et se dissout aisément dans les acides, même après avoir été fortement rougi au feu.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions zinciques, un précipité blanc et gélatineux d'hydrate zincique, qui se redissout dans un excès du réactif.

L'ammoniaque se comporte de même.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine, dans les dissolutions zinciques, un précipité blanc de sous-carbonate zincique, qui ne disparaît pas, quelque excès de réactif qu'on ajoute, et qui se dissout, au contraire, dans une dissolution de potasse et d'ammoniaque. Si la dissolution contient du chlorure ammonique, la dissolution de carbonate potassique ne produit point de précipité à froid, mais, après une longue ébullition, il s'en forme un, parce qu'alors le sel ammonique se décompose.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* produit un précipité blanc, avec dégagement d'acide carbonique.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* donne lieu à un précipité blanc, qui se dissout dans un excès du réactif.

Une dissolution de *phosphate sodique* fait naître, dans les dissolutions zinciques neutres, un précipité blanc de phosphate zincique, qui se dissout dans les acides, de même que dans la potasse et l'ammoniaque.

Une dissolution d'*acide oxalique* produit, dans les dissolutions zinciques neutres, un précipité blanc d'oxalate zincique, qui augmente par l'effet du repos. A la vérité, ce réactif ne détermine pas sur-le-champ de précipité dans les dissolutions très étendues, mais un trouble s'y fait apercevoir au bout de quelque temps. Une dissolution de bioxalate potassique donne également lieu à un précipité. Le précipité produit par l'acide oxalique dans les dissolutions zinciques, est soluble dans la potasse et l'ammoniaque, de même que dans l'acide hydrochlorique et autres acides. La présence du chlorure ammonique ne s'oppose pas à sa manifestation.

Une dissolution de *chlorure ferroso-potassique* produit, dans les dissolutions zinciques, un précipité gélatineux blanc de cyanure ferroso-zincique, qui ne se dissout point dans l'acide hydrochlorique libre.

Une dissolution de *chlorure ferrico-potassique* détermine, dans les dissolutions zinciques, un précipité jaune-rouge de cyanure ferrico-zincique, qui est soluble dans l'acide hydrochlorique libre.

Le *sulfhydrate ammonique* fait naître, dans les dissolutions zinciques neutres, un précipité blanc de sulfure zincique, qui est soluble dans un excès de réactif. Pour peu que la dissolution contienne la moindre trace d'oxide ferrique ou d'oxide ferreux, la couleur du précipité est grisâtre, et si la quantité de fer est un peu plus considérable, ce précipité est noir.

Le *sulfide hydrique* dissous dans l'eau ou gazeux, produit un précipité blanc de sulfure zincique dans les dissolutions zinciques neutres, mais n'en fait point naître dans celles qui sont acides.

Tous les sels zinciques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir à l'air, et ils ne sont plus ensuite susceptibles de se dissoudre dans l'eau. Cependant le sulfate zincique n'éprouve qu'une décomposition partielle, même lorsqu'on le fait rougir très-fortement.

Les dissolutions des sels zinciques neutres rougissent le papier de tournesol.

Les sels zinciques insolubles dans l'eau sont solubles dans les acides libres, par exemple, dans l'acide sulfurique étendu, ou dans l'acide hydrochlorique. Lorsqu'on sature la dissolution acide avec de l'ammoniaque ou de la potasse, le sel zincique insoluble se précipite bien, mais d'ordinaire il se redissout complétement dans

un excès du réactif. Le sulfhydrate ammonique, versé dans cette dissolution alcaline, en précipite tout l'oxide zincique, à l'état de sulfure zincique blanc. C'est par ce caractère qu'on peut le mieux s'assurer de la présence de l'oxide zincique dans les sels zinciques insolubles, car un précipité blanc que le sulfhydrate ammonique détermine dans une liqueur claire fortement alcaline, ne peut être autre chose que du sulfure de zinc.

Au *chalumeau* les sels zinciques se font surtout bien reconnaître, à telles enseignes, qu'étant mêlés avec de la soude et chauffés à la flamme intérieure sur le charbon, ils couvrent le support d'une fumée blanche d'oxide zincique. Lorsqu'on les humecte avec une dissolution de nitrate cobaltique, et qu'on les chauffe ensuite au chalumeau, ils donnent une belle couleur verte. (*Berzélius*, sur l'emploi du chalumeau, p. 131.)

—

Les dissolutions des sels zinciques se distinguent de celles des sels alcalins par la manière dont elles se comportent avec le carbonate potassique, et de celles des sels terreux, en ce que les sels zinciques, après avoir été dissous dans de la potasse ou de l'ammoniaque, donnent un précipité blanc par le sulfhydrate ammonique, ce qui n'arrive point même avec les dissolutions des sels aluminiques dans la potasse.

—

Lorsqu'une dissolution d'oxide zincique contient beaucoup de *substances organiques* non volatiles, pour y constater la présence de l'oxide zincique, on la sursature avec de l'ammoniaque, et on la filtre, si cet alcali a fait naître un précipité. Ensuite on y verse du sulfhydrate ammonique, qui précipite l'oxide à l'état de sulfure de zinc; après quoi on essaie encore ce dernier au chalumeau, principalement lorsque le précipité, au lieu d'être blanc, offre une couleur grise ou noire, due à un sulfure de fer qui s'est déposé en même temps que lui. Il est souvent très-difficile de découvrir une petite quantité d'oxide zincique dans des substances animales solides ou en bouillie. On est alors obligé de faire digérer ces substances avec de l'acide nitrique étendu, puis on filtre la liqueur, et on la traite, comme il vient d'être dit, par l'ammoniaque et le sulfhydrate ammonique. On peut aussi commencer par carboniser la substance organique; mais il ne faut employer qu'une faible chaleur pour cela, de peur que l'oxide zincique ne soit réduit à l'état de métal, qui alors se volatiliserait. Lorsque la masse est carbonisée, on la fait digérer avec de l'acide nitrique, et on traite la dissolution de la manière qui vient d'être indiquée.

17. OXIDES DU COBALT.

1. Oxide cobaltique.

A l'état de pureté, l'oxide cobaltique est gris verdâtre, mais son hydrate sec a une couleur rougeâtre. Il est très-soluble dans les acides. Comme il contient souvent du suroxide de cobalt, une odeur de chlore se dégage fréquemment lorsqu'on le fait dissoudre dans de l'acide hydrochlorique.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions cobaltiques, un précipité bleu, d'oxide cobaltique, qui devient vert par le contact de l'air, où il se convertit partiellement en suroxide. Par l'ébullition le précipité bleu prend ordinairement, mais pas toujours, une couleur rouge pâle et cela sans éprouver de changement essentiel dans sa composition. Ce précipité rouge pâle ne s'altère pas sensiblement à l'air. Lorsqu'on laisse le précipité bleu séjourner au fond de la liqueur, au bout de quelque temps il acquiert aussi cette couleur rouge pâle, même à froid. Recueilli sur un filtre, le précipité bleu ne tarde point à verdir. Il est insoluble dans un excès de dissolution de potasse.

Un peu d'*ammoniaque* fait naître dans les dissolutions cobaltiques un précipité bleu, qui se colore en vert par l'addition d'une plus grande quantité d'ammoniaque, et qui, lorsqu'on ajoute encore davantage d'alcali, se dissout en grande partie, en produisant une liqueur rougeâtre tirant sur le brun. Cette dissolution, exposée à l'air, devient de plus en plus foncée à partir de sa surface, et finit par acquérir tout entière une couleur brune foncée. Si la dissolution cobaltique contient du chlorure ammonique, la liqueur, après qu'on y a versé de l'ammoniaque, reste colorée en rouge-brunâtre, sans qu'il s'y forme de précipité; mais plus tard elle se colore en brun-rouge, à partir de la surface. Une dissolution de potasse ne détermine qu'un très-faible précipité dans une dissolution cobaltique ammoniacale, et si la liqueur contient un peu de chlorure ammonique, on n'y voit pas paraître du tout de précipité par l'addition de ce réactif.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit, dans les dissolutions cobaltiques, un précipité rouge de sous-carbonate cobaltique, qui se colore en bleu par l'ébullition.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* détermine un précipité rouge de carbonate cobaltique dans les dissolutions cobaltiques.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* donne, dans les dissolutions cobaltiques neutres, un précipité rouge de carbonate cobaltique qui est soluble dans une dissolution de chlorure ammonique. La dissolution a une couleur rouge et ne brunit point à l'air, mais ne fait qu'y acquérir, au bout d'un assez long laps de temps, une teinte un peu plus foncée à la surface. Lorsqu'une dissolution cobaltique contient du chlorure ammonique, le carbonate ammoniacal n'y produit pas de précipité.

Une dissolution de *phosphate sodique* donne un précipité bleu de phosphate cobaltique dans les dissolutions cobaltiques neutres.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne trouble

pas sur-le-champ les dissolutions cobaltiques neutres; mais, au bout de quelque temps, il survient un précipité blanc d'oxalate cobaltique, qui a seulement une faible teinte rougeâtre. Ce précipité devient de plus en plus considérable, de sorte qu'au bout de quelque temps la liqueur qui le surnage est presque incolore.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* détermine, dans les dissolutions cobaltiques, un précipité vert de cyanure ferroso cobaltique qui plus tard devient gris, et qui est insoluble dans l'acide hydrochlorique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* produit, dans les dissolutions cobaltiques, un précipité brun-rouge foncé de cyanure ferrico-cobaltique, qui est insoluble dans l'acide hydrochlorique.

Le *sulfhydrate ammonique* fait naître, dans les dissolutions cobaltiques neutres, un précipité noir de sulfure cobaltique, qui est insoluble dans un excès du réactif.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* ne détermine pas sur-le-champ de précipité dans les dissolutions cobaltiques neutres. La liqueur ne fait que prendre une teinte un peu noirâtre, et au bout de quelque temps il s'y forme un précipité noir fort peu abondant de sulfure cobaltique. Il ne se produit pas le moindre trouble noir, même au bout d'un long laps de temps, dans une dissolution cobaltique acide.

Tous les sels cobaltiques solubles se décomposent quand on les rougit à l'air, et ensuite ils ne sont plus susceptibles de se dissoudre complètement dans l'eau. Cependant une très-forte chaleur ne fait éprouver qu'une décomposition partielle au sulfate cobaltique

Les dissolutions des sels cobaltiques neutres rougissent faiblement le papier de tournesol.

Les sels cobaltiques insolubles dans l'eau sont presque tous solubles dans les acides, par exemple dans l'acide hydrochlorique ou dans l'acide sulfurique. Si l'on sature une dissolution de ce genre avec de la potasse, ou mieux encore avec de l'ammoniaque, la combinaison cobaltique insoluble dans l'eau s'en précipite ordinairement; cependant si la dissolution est très-acide, il ne se produit point de précipité quand on la sature avec de l'ammoniaque, parce que le sel ammonique qui se forme alors empêche la précipitation d'avoir lieu. Mais alors le sulfhydrate ammonique fait naître sur-le-champ un précipité noir, et c'est là le caractère le plus certain auquel on puisse reconnaître la présence de l'oxide cobaltique dans une dissolution, car lorsque le gaz sulfide hydrique ne fait point naître de précipité dans une dissolution acide, et que le sulfhydrate ammonique en produit un noir dans la dissolution neutre ou alcaline, ce précipité ne peut guère être dû qu'à du sulfure cobaltique, à du sulfure niccolique, ou aussi à du sulfure ferrique. On verra plus loin comment il faut s'y prendre pour distinguer ces sulfures les uns des autres.

Les sels cobaltiques sont très-faciles à reconnaître au chalumeau. Il n'en faut que la plus petite quantité pour colorer fortement le borax et le sel de phosphore en bleu à la flamme intérieure et à la flamme extérieure. Lorsque le sel est plus abondant, le verre prend une couleur si foncée, qu'il paraît noir. Avec la soude, ces sels se réduisent en une poudre grise et magnétique, qui est du cobalt métallique. (*Berzélius* : sur l'emploi du chalumeau, p. 135.)

—

Les dissolutions des sels cobaltiques se distinguent de celles de tous les sels dont il a été question jusqu'ici, principalement par le précipité noir que le sulfhydrate ammonique y produit. Sous forme solide, la manière dont ces sels se comportent au chalumeau les fait très-aisément distinguer d'autres substances.

—

Beaucoup de *substances organiques* non volatiles empêchent la précipitation de l'oxide cobaltique par la potasse, mais ne s'opposent point à celle par le sulfhydrate ammonique.

—

2° Suroxide de cobalt.

Le suroxide de cobalt a une couleur noire, et dégage du gaz oxigène par l'action d'une forte chaleur. L'acide hydrochlorique concentré dans lequel on le fait bouillir, le dissout avec dégagement de chlore gazeux. Au chalumeau, il se comporte de même que l'oxide cobaltique.

16. Oxide du nickel.

1° Oxide niccolique.

A l'état de pureté l'oxide niccolique est d'un gris foncé. Son hydrate a une couleur verte. Il se dissout dans les acides; la dissolution est verte.

Une dissolution de *potasse* fait naître dans les dissolutions des sels niccoliques solubles un précipité vert pomme d'hydrate niccolique, qui est insoluble dans un excès d'alcali.

L'*ammoniaque*, versée en très-petite quantité dans les solutions niccoliques, y fait naître un trouble vert fort peu considérable, mais qui disparaît rapidement par l'addition d'une nouvelle quantité d'alcali : la dissolution a une belle couleur bleue, avec une nuance de violet. Une dissolution de potasse y produit un précipité vert-pomme d'hydrate niccolique.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine, dans les dissolutions niccoliques, un précipité vert-pomme de carbonate niccolique, qui a une couleur plus claire que celui auquel la potasse donne lieu.

Une dissolution de *bicarbonate potassique*

produit également dans les dissolutions niccoliques un précipité vert-pomme clair de carbonate niccolique, dont la formation s'accompagne du dégagement d'un peu de gaz acide carbonique.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* donne, dans les dissolutions niccoliques neutres, un précipité vert-pomme de carbonate niccolique, qui se redissout dans un excès du réactif, en produisant une liqueur d'un bleu vert.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit, dans les dissolutions niccoliques neutres, un précipité blanc de phosphate niccolique, qui a une teinte de vert.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne détermine pas sur-le-champ de précipité dans les dissolutions niccoliques neutres, mais au bout de quelque temps il s'en forme un verdâtre d'oxalate niccolique, qui augmente beaucoup par le repos, de sorte que la liqueur qui le surnage devient presque incolore.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit, dans les dissolutions niccoliques, un précipité blanc de cyanure ferroso-niccolique, qui a une teinte de vert, et qui ne se dissout point dans l'acide hydrochlorique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* donne, avec les dissolutions niccoliques, un précipité jaune vert de cyanure ferrico-niccolique, qui n'est point soluble dans l'acide hydrochlorique.

Le *sulfhydrate ammonique* détermine un précipité noir de sulfure niccolique dans les dissolutions niccoliques neutres, et la liqueur qui surnage reste colorée en noir. Ce précipité est presque insoluble dans un excès du réactif.

Le *sulfide hydrique* dissous dans l'eau, ou un courant de gaz sulfide hydrique, ne produit pas sur-le-champ de précipité dans les dissolutions niccoliques neutres. La liqueur se colore un peu en noirâtre, et au bout de quelque temps il s'y forme un précipité noir très-peu considérable de sulfure niccolique. Lorsque la dissolution est acide, elle ne se trouble point, même avec le temps.

Tous les sels niccoliques solubles dans l'eau se décomposent lorsqu'on les fait rougir à l'air, et ensuite ils ne sont plus complétement solubles dans l'eau; cependant le sulfate niccolique n'éprouve qu'une décomposition partielle, même de la part d'une très-forte chaleur.

Les dissolutions des sels niccoliques neutres rougissent faiblement le papier de tournesol.

Les sels niccoliques insolubles dans l'eau se dissolvent presque tous dans les acides, par exemple dans l'acide hydrochlorique ou dans l'acide sulfurique étendu. Lorsqu'on sursature leur dissolution acide avec de l'ammoniaque, le sel ne se précipite point; cependant la dissolution, à moins qu'elle ne soit trop étendue, prend une couleur bleue, qui trahit sur-le-champ la présence de l'oxide niccolique.

Au *chalumeau* les sels niccoliques peuvent être reconnus à la propriété qu'ils ont, lorsqu'on les chauffe avec du borax et du sel de phosphore, à la flamme extérieure, de leur communiquer une couleur rougeâtre, dont l'intensité diminue peu à peu par le refroidissement, jusqu'à ce qu'enfin elle disparaisse souvent tout-à-fait. Traités par la soude sur du charbon, ils se réduisent en une poudre blanche, métallique et magnétique. (*Berzelius* : sur l'emploi du chalumeau, p. 137.)

—

Les dissolutions des sels niccoliques se distinguent de celles des sels dont il a été parlé précédemment, à l'exception des dissolutions cobaltiques par la réaction qu'elles exercent avec le sulfhydrate ammonique. On les distingue des dissolutions cobaltiques par leur réaction avec l'ammoniaque, et par la manière dont leurs dissolutions ammoniacales se comportent avec la potasse.

—

Une multitude de *substances organiques* non volatiles empêchent l'oxide niccolique d'être précipité par les alcalis, mais ne s'opposent point à ce qu'il le soit par le sulfhydrate ammonique.

—

2° Suroxide de nickel.

Il a une couleur noire, et dégage du gaz oxigène quand on le fait rougir. L'acide hydrochlorique concentré le dissout, avec dégagement de chlore gazeux. Au chalumeau, il se comporte de même que l'oxide niccolique.

19. Oxides du fer.

1° Oxide ferreux.

L'oxide ferreux est presque inconnu à l'état de pureté. On n'a point encore pu non plus obtenir l'hydrate ferreux pur à l'état sec, en raison de la facilité avec laquelle il absorbe de l'oxigène à l'air, surtout à la surface. Cependant non-seulement cet oxide est contenu dans les dissolutions des sels ferreux, mais encore il se forme lorsqu'on dissout du fer dans de l'acide sulfurique étendu ou dans de l'acide hydrochlorique ce qui a lieu avec développement de gaz hydrogène.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions ferreuses, un précipité floconneux d'hydrate ferreux, qui est d'abord presque blanc, mais qui ne tarde pas à devenir gris, et qui ensuite verdit. Il prend une couleur plus foncée, et devient enfin rouge-brun, dans les points où il est en contact avec l'air atmosphérique. Lorsqu'on filtre le précipité vert, il ne tarde pas à devenir rouge-brun sur le filtre, où ses points de contact avec l'air sont très-multipliés.

L'*ammoniaque* produit les mêmes phénomènes que la potasse dans les dissolutions ferreuses.

Quand on a versé une dissolution de chlorure ammonique dans la dissolution ferreuse, l'ammoniaque ne détermine point de précipité d'hydrate ferreux, mais si la liqueur reste exposée à l'air, il ne tarde pas à s'y former un léger précipité vert, qui devient rouge-brun à la surface.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit un précipité blanc de carbonate ferreux dans les dissolutions ferreuses, sans qu'il y ait d'effervescence due à un dégagement d'acide carbonique. Avec le temps, ce précipité de carbonate ferreux devient vert, et prend à la surface la même teinte de rouge-brun que celui auquel donne lieu une dissolution de potasse pure qu'on verse dans les dissolutions ferreuses. Une dissolution de chlorure ammonique redissout bien ce précipité, mais, lorsqu'on laisse la liqueur à l'air, il s'y forme un autre précipité vert, qui devient rouge-brun à la surface du liquide. Cependant la formation de ce précipité a lieu plus tard que quand, au lieu de carbonate potassique, c'est de l'ammoniaque qu'on verse dans la liqueur.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* fait naître, dans les dissolutions ferreuses, un précipité blanc, de carbonate ferreux, dont la formation est accompagnée d'un dégagement de gaz acide carbonique.

Une dissolution de *carbonate ammonique* se comporte avec les dissolutions ferreuses de même que celle de carbonate potassique.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit, dans les dissolutions ferreuses neutres, un précipité blanc, de phosphate ferreux, qui ne verdit à l'air qu'au bout d'un certain laps de temps.

Les dissolutions d'*acide oxalique* et de *suroxalate potassique* colorent sur-le-champ les dissolutions ferreuses en jaune, et y déterminent, au bout de quelque temps, un précipité jaune d'oxalate ferreux, qui se dissout dans l'acide hydrochlorique en excès. Les oxalates alcalins neutres produisent ce précipité sur-le-champ, et d'une manière plus sensible encore.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit, dans les dissolutions ferreuses, un précipité de cyanure ferreux qui serait d'abord blanc si l'expérience se faisait à l'abri de tout contact avec l'air, mais qui paraît toujours d'un bleu clair. Ce précipité devient bleu foncé par l'effet d'un repos prolongé. Il ne se dissout point dans l'acide hydrochlorique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* détermine sur-le-champ, dans les dissolutions ferreuses, un précipité bleu foncé de cyanure ferroso-ferrique (bleu de Berlin), qui est insoluble dans les acides.

Le *sulfhydrate ammonique* donne, dans les dissolutions ferreuses neutres, un précipité noir, de sulfure ferreux, qui, mis en contact avec l'air, absorbe de l'oxigène et devient rouge-brun. Ce caractère distingue le sulfure ferreux des sulfures cobaltique et niccolique. Le précipité est insoluble dans un excès de sulfhydrate ammonique.

Le *sulfide hydrique* dissous dans l'eau, ou un courant de gaz sulfide hydrique, ne fait pas naître de précipité dans les dissolutions ferreuses neutres.

Les sels ferreux solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir à l'air.

Les dissolutions des sels ferreux neutres rougissent le papier de tournesol.

Les sels ferreux insolubles dans l'eau se dissolvent presque tous dans l'acide hydrochlorique ou dans l'acide sulfurique étendu. Lorsqu'on sursature cette dissolution avec de l'ammoniaque, le sel insoluble s'en précipite ordinairement, mais il prend sur-le-champ une couleur noire quand on ajoute du sulfhydrate ammonique.

Les sels ferreux sont très faciles à reconnaître au chalumeau. En effet, lorsqu'on les fond sur du charbon, avec du borax ou du sel de phosphore, à la flamme extérieure, ils communiquent au verre une couleur rouge foncée, qui s'éclaircit par le refroidissement. Chauffés à la flamme intérieure, ils colorent le verre en vert, mais cette couleur s'efface tout à fait par le refroidissement, quand la quantité de fer n'est pas trop considérable. Les moindres parcelles d'oxide ferreux donnent au sel de phosphore, même quand on l'y dissout à la flamme extérieure, une couleur verte, qui diminue d'intensité pendant le refroidissement, et qui disparaît totalement lorsque celui-ci est complet. Les sels ferreux se réduisent quand on les fond avec de la soude sur le charbon. Après qu'on a enlevé le charbon par la lévigation, il reste une poudre métallique magnétique. (*Berzélius*; sur l'emploi du chalumeau, p. 134.)

—

Les dissolutions de l'oxide ferreux se reconnaissent aisément à leur manière de se comporter avec le sulfhydrate ammonique et la dissolution de cyanure ferrico-potassique.

—

La présence d'une grande quantité de matières organiques non volatiles s'oppose à ce que l'oxide ferreux soit précipité par les alcalis.

—

2° OXIDE FERRIQUE.

A l'état de pureté, l'oxide ferrique a une couleur rouge-brune, quand il a été réduit en poudre. Celui qu'on trouve cristallisé dans la nature est gris et doué de l'éclat métallique. Celui qu'on a précipité de ses dissolutions est noir après avoir été rougi au feu, mais, de même que l'oxide ferrique cristallisé de la nature, il donne une poudre rouge. Lorsque cet oxide vient d'être précipité, il est très-soluble dans les acides; après qu'il a été rougi, il se dissout avec beaucoup plus de difficulté, mais cependant d'une manière complète, et dans l'acide hydrochlorique mieux que dans tout autre.

Une dissolution de potasse produit, dans les dissolutions ferriques, un volumineux précipité

rouge-brun d'hydrate ferrique, qui est insoluble dans un excès de potasse.

Les dissolutions des sels ferriques neutres ont une couleur rouge foncée. Lorsqu'on y ajoute un peu d'acide libre, elles prennent une couleur jaune claire. Lorsqu'on ajoute très-peu d'alcali dissous à la dissolution d'un sel ferrique neutre, il en résulte bien un précipité d'oxide ferrique, mais ce précipité s'évanouit par l'agitation, si la quantité d'alcali ajoutée n'était pas trop grande, parce que les sels ferriques avec excès de base, mais ne contenant pas trop d'oxide ferrique, sont solubles dans l'eau.

Lorsqu'on fait bouillir la dissolution d'un sel ferrique neutre ou basique, la majeure partie de l'oxide ferrique se précipite.

L'*ammoniaque* se comporte comme la potasse avec les dissolutions ferriques.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit également, dans les dissolutions ferriques, un précipité rouge-brun, qui a seulement une teinte un peu plus claire que celui auquel la potasse pure ou l'ammoniaque donne naissance. Ce précipité consiste en hydrate ferrique contenant ordinairement un peu d'acide carbonique.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* détermine, avec dégagement de gaz acide carbonique, un précipité rouge-brun clair, dans les dissolutions ferriques. Lorsqu'on fait bouillir la liqueur, le dégagement de gaz acide carbonique est plus abondant, et le précipité prend une couleur plus foncée.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte avec les dissolutions ferriques comme celle de carbonate potassique.

Une dissolution de *phosphate sodique* forme un précipité blanc de phosphate ferrique dans les dissolutions ferriques neutres. Ce précipité brunit par l'addition de l'ammoniaque, et, au bout de quelque temps, il s'est complétement dissous dans l'alcali.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne donne pas de précipité dans les dissolutions ferriques; la liqueur prend seulement une teinte jaunâtre.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* fait naître sur-le-champ, dans les dissolutions ferriques, un précipité bleu foncé de cyanure ferroso-ferrique, qui est insoluble dans l'acide hydrochlorique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne produit pas de précipité dans les dissolutions ferriques; souvent elle rend la liqueur un peu plus foncée.

Le *sulfhydrate ammonique* détermine, dans les dissolutions ferriques neutres, un précipité noir de sulfure ferrique, qui est insoluble dans un excès du réactif. Ce précipité s'oxide au contact de l'air, et se colore en brun-rouge.

Le *sulfide hydrique*, dissous ou gazeux, occasionne, dans les dissolutions ferriques neutres et acides, un précipité laiteux blanc, qui est du soufre mis à nu. La liqueur contient ensuite de l'oxide ferreux.

Les sels ferriques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir à l'air.

Les dissolutions des sels ferriques neutres rougissent le papier de tournesol.

Les sels ferriques insolubles dans l'eau se dissolvent dans l'acide hydrochlorique ou dans l'acide sulfurique étendu. Lorsqu'à cette dissolution on ajoute une dissolution de potasse ou de l'ammoniaque, avec l'attention de n'en mettre qu'un peu moins qu'il n'en faudrait pour opérer la saturation, la combinaison insoluble se précipite avec la couleur qui la distingue, et qui est blanche dans la plupart des cas, comme par exemple pour le phosphate et l'arseniate ferriques. Mais plus on ajoute de ces alcalis, et surtout de potasse, plus aussi le précipité devient rouge-brun. Ce précipité noircit sur-le-champ par le sulfhydrate ammonique qui le convertit en sulfure ferrique.

Au *chalumeau*, les sels ferriques se comportent de même que les sels ferreux.

—

Les dissolutions de l'oxide ferrique se distinguent très-clairement de celles d'autres bases, par leur manière de se comporter avec la dissolution de sulfide hydrique, le sulfhydrate ammonique et une dissolution de cyanure ferroso-potassique. Il est facile de les reconnaître à ces trois caractères.

—

Toutes les *substances organiques* non volatiles s'opposent à ce que l'oxide ferrique soit précipité par les alcalis, pourvu qu'elles n'existent pas en trop petite quantité. Cependant une dissolution de cyanure ferroso-potassique produit encore alors un précipité, et, quand la dissolution a été préalablement sursaturée d'ammoniaque, qui ne l'a point troublée, le sulfhydrate ammonique y fait naître un précipité noir de sulfure ferrique. Le précipité de sulfure ferrique formé dans une liqueur contenant certaines substances organiques, telles que le blanc d'œuf par exemple, se sépare difficilement ou ne se sépare point du tout. Il communique une couleur verte à la liqueur, où il reste long-temps en suspension.

—

Des *combinaisons d'oxide ferreux et d'oxide ferrique*, auxquelles on donne le nom de pierre d'aimant, sont très-abondantes dans la nature. Il s'en forme aussi lorsqu'on fait rougir le fer à l'air (battitures de fer). Ces combinaisons sont noires. Pour y reconnaître la présence des deux oxides, on les introduit dans une bouteille, avec de l'acide hydrochlorique concentré, et lorsqu'elles sont dissoutes, on prend une partie de la dissolution, dans laquelle on verse un excès d'une dissolution saturée de gaz sulfide hydrique dans l'eau, le précipité laiteux blanc qui se forme, et qui consiste en soufre, annonce

la présence de l'oxide ferrique. Quant à l'autre portion, on l'étend avec de l'eau, et l'on y ajoute une dissolution de cyanure ferrico-potassique : la formation d'un précipité bleu foncé dénote l'existence de l'oxide ferreux.

20. OXIDE CADMIQUE.

L'oxide cadmique pur a une couleur brune-rouge, du moins quand il est en poudre. Il ne se volatilise point lorsqu'on le chauffe. Mais s'il se trouve mêlé avec des substances organiques, ou avec du charbon pulvérisé, il se volatilise au feu, parce qu'alors il se réduit en cadmium, qui est très-volatil. L'hydrate cadmique est blanc, il perd son eau quand on le chauffe, et prend la couleur rouge-brune de l'oxide. L'oxide et l'hydrate sont solubles dans les acides.

Une dissolution de *potasse* produit dans les dissolutions des sels cadmiques solubles dans l'eau un précipité blanc d'hydrate cadmique, qui est insoluble dans un excès de potasse.

L'*ammoniaque* détermine, dans les dissolutions cadmiques neutres, un précipité blanc d'hydrate cadmique, qui se redissout aisément dans un léger excès d'ammoniaque.

Une dissolution de *carbonate potassique* occasione, dans les dissolutions cadmiques, un précipité blanc de carbonate cadmique, qui est insoluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* donne lieu également, dans les dissolutions cadmiques neutres, à un précipité blanc de carbonate cadmique, dont la formation est accompagnée d'un dégagement de gaz acide carbonique.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* produit, dans les dissolutions cadmiques qui contiennent aussi beaucoup de chlorure ammonique, un précipité blanc de carbonate cadmique insoluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *phosphate sodique* détermine un précipité blanc de phosphate cadmique dans les dissolutions cadmiques.

Une dissolution d'*acide oxalique* trouble sur-le-champ les dissolutions cadmiques neutres. Le précipité, formé d'oxalate cadmique, est très-soluble dans l'ammoniaque pure.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit, dans les dissolutions cadmiques, un précipité blanc de cyanure ferroso-cadmique, qui a une teinte très-faible de jaunâtre, et qui se dissout dans l'acide hydrochlorique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* fait naître, dans les dissolutions cadmiques, un précipité jaune de cyanure ferrico-cadmique, qui se dissout dans l'acide hydrochlorique.

Le *sulfhydrate ammonique* détermine, dans les dissolutions cadmiques neutres, un précipité jaune de sulfure cadmique, qui est insoluble dans un excès du réactif.

Le *sulfide hydrique*, soit dissous, soit gazeux, produit un précipité jaune de sulfure cadmique dans les dissolutions cadmiques neutres et acides.

Une tige de *zinc métallique* précipite le cadmium de ses dissolutions, à l'état métallique, sous la forme de paillettes grises et brillantes.

Les sels cadmiques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir à l'air.

Les dissolutions des sels cadmiques neutres rougissent le papier de tournesol.

Les sels cadmiques insolubles dans l'eau se dissolvent dans les acides. Il est très facile de reconnaître la présence de l'oxide cadmique dans ces dissolutions acides, au précipité jaune que la dissolution ou un courant de gaz sulfide hydrique y détermine.

Au *chalumeau* les sels cadmiques peuvent être reconnus à ce que quand, après les avoir mêlés avec de la soude, on les chauffe dans la flamme intérieure, sur du charbon, ils couvrent celui-ci d'une poudre d'un brun-rouge. (*Berzélius* : sur l'emploi du chalumeau, p. 132.)

—

Les dissolutions cadmiques sont aisément distinguées de celles des bases précédentes, par la manière dont elles se comportent avec la dissolution de sulfide hydrique et avec le sulfhydrate ammonique.

—

La présence de *matières organiques* non volatiles empêche la potasse de précipiter l'oxide cadmique de ses dissolutions, mais ne s'oppose pas à ce que les dissolutions des carbonates alcalins produisent cet effet.

21. OXIDES DE PLOMB.

1° OXIDE PLOMBIQUE.

L'oxide plombique pur est jaune, et sa poudre a une teinte rougeâtre. Il fond aisément au rouge obscur, et après avoir été fondu en grande quantité, il est écailleux et de couleur jaune rougeâtre ou jaune, mais sa poudre est d'un jaune-rougeâtre. Au rouge blanc il se volatilise, surtout lorsqu'on le chauffe à l'air. Quand il est mêlé avec des substances organiques, ou avec du charbon en poudre, il se réduit très-facilement par l'action de la chaleur. Il n'est pas tout-à-fait insoluble dans l'eau. Son meilleur dissolvant est l'acide nitrique, ou aussi l'acide acétique. Quand ces acides ne le dissolvent pas d'une manière complète, c'est une preuve qu'il n'est pas pur. La litharge qu'on trouve dans le commerce contient fort souvent de la silice, qui reste quand on la traite par les acides.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions des sels plombiques solubles, un précipité blanc, qui est soluble dans un assez grand excès du réactif.

L'*ammoniaque* détermine un précipité blanc, qui ne se redissout point dans un excès d'alcali,

et qui consiste d'ordinaire en un sel plombique avec excès de base. (Une dissolution d'acétate plombique n'est point troublée par l'ammoniaque, même lorsqu'elle a été amenée à un état d'assez grande concentration ; mais, au bout d'un long laps de temps, il se dépose un sous-sel.)

Une dissolution de *carbonate potassique* donne, dans les dissolutions plombiques, un précipité blanc de carbonate plombique, qui est insoluble dans un excès du réactif, mais soluble dans la potasse pure.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* produit le même précipité de carbonate plombique, avec dégagement de gaz acide carbonique.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte, avec les dissolutions plombiques, de même que celle du carbonate potassique.

Une dissolution de *phosphate sodique* forme, dans les dissolutions plombiques neutres, un précipité blanc de phosphate plombique, qui est soluble dans une dissolution de potasse pure.

Une dissolution d'*acide oxalique* fait naître sur-le-champ un précipité blanc d'oxalate plombique dans les dissolutions plombiques neutres.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité blanc de cyanure ferroso-plombique dans les dissolutions plombiques.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne détermine pas de précipité dans les dissolutions plombiques.

Le *sulfhydrate ammonique* y occasione un précipité noir de sulfure plombique, qui est insoluble dans un excès du réactif.

Le *sulfide hydrique*, dissous dans l'eau ou à l'état de gaz, produit un précipité noir de sulfure plombique dans les dissolutions plombiques.

Si la liqueur ne contenait qu'une quantité extrêmement petite d'oxide plombique, le sulfide hydrique dissous y développerait une couleur brune.

Une baguette de *zinc métallique*, plongée dans les dissolutions plombiques, précipite le plomb à l'état métallique, sous la forme de paillettes brillantes, d'un gris noir.

Les dissolutions plombiques sont encore précipitées par quelques réactifs qui ne font point naître de précipités dans celles de la plupart des oxides dont il a été question jusqu'ici.

L'*acide sulfurique* étendu et les dissolutions de *sulfates* donnent, dans les dissolutions plombiques, un précipité blanc de sulfate plombique, qui est peu soluble ou insoluble dans les acides étendus, mais qui se dissout dans une dissolution de potasse. C'est surtout ce précipité qui fait reconnaître la présence de l'oxide plombique dans les dissolutions, puisque l'acide sulfurique ne produit qu'avec les terres alcalines et l'oxide plombique des combinaisons qui soient insolubles ou peu solubles dans les acides étendus. Le sulfate plombique diffère des sulfates terreux en ce qu'il se dissout dans une dissolution de potasse, et surtout en ce qu'il noircit instantanément lorsqu'on l'humecte avec du sulfhydrate ammonique.

L'*acide hydrochlorique* et les dissolutions de *chlorures métalliques* produisent, dans les dissolutions plombiques qui ne sont pas très-étendues, un précipité blanc de chlorure plombique, susceptible de se redissoudre quand on ajoute de l'eau. L'ammoniaque fait naître un précipité blanc dans cette dissolution de chlorure plombique. Le précipité qui résulte de l'acide hydrochlorique ou des dissolutions de chlorures métalliques se dissout aussi dans la potasse.

Une dissolution d'*iodure potassique* détermine, dans les dissolutions plombiques, un précipité jaune d'iodure plombique, qui est soluble dans un grand excès du réactif.

Une dissolution de *chromate potassique* fait naître, dans les dissolutions plombiques, un précipité jaune de chromate plombique, qui est insoluble dans l'acide nitrique étendu, mais qui se dissout dans une dissolution de potasse pure.

Le précipité jaune prend une couleur rougeâtre par la digestion avec l'ammoniaque qui le convertit en chromate plombique avec excès de base.

Les sels plombiques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir à l'air.

Les dissolutions des sels plombiques neutres rougissent le papier de tournesol.

La plupart des sels plombiques insolubles dans l'eau se dissolvent dans l'acide nitrique. Quand cette dissolution n'est point trop acide, et qu'on l'a étendue d'eau, l'acide sulfurique y fait naître un précipité. Le sulfate plombique n'est point soluble dans l'acide nitrique étendu; mais on le reconnaît aisément pour un sel métallique à ce qu'il noircit aussitôt qu'on l'humecte avec du sulfhydrate ammonique, et à ce que, traité au chalumeau avec de la soude, sur du charbon, il donne très-promptement du plomb métallique.

Au chalumeau les sels plombiques se reconnaissent à ce qu'après avoir été mêlés avec de la soude, ils se réduisent très-facilement, sur le charbon, à la flamme intérieure, en grains de plomb métallique, qui s'aplatissent sous le marteau, et ne sont point cassans, tandis que le charbon se couvre d'un enduit jaune. (*Berzélius* : sur l'emploi du chalumeau, p. 144.)

—

Les dissolutions plombiques sont très-faciles à distinguer de celles d'autres oxides par leur réaction avec l'acide sulfurique étendu. On les distingue de celles des terres alcalines par la manière dont elles se comportent avec le sulfhydrate ammonique.

—

Quand une dissolution plombique contient beaucoup de *substances organiques*, et qu'elle leur doit même une couleur très-foncée, l'acide sulfurique n'en précipite pas moins pour cela l'oxide plombique. On constate sans peine la présence de ce dernier dans le précipité, en le fondant au *chalumeau*, sur du charbon, avec de la soude. Si la dissolution contient de la gomme, le sulfate plombique ne se dépose pas bien, mais il reste long temps en suspension dans la liqueur, et l'on a de la peine à le rassembler sur un filtre.

Lorsqu'une liqueur chargée d'une grande quantité de substances organiques, ne contient que des traces d'oxide plombique, on n'obtient pas de précipité par l'acide sulfurique. Dans ce cas, on rend la dissolution très-légèrement acide en y ajoutant de l'acide nitrique, et on la fait traverser par un courant de gaz sulfide hydrique; l'oxide plombique se trouve par là complétement précipité à l'état de sulfure plombique, cependant le précipité n'est bien formé qu'au bout de long-temps. Si la quantité de liqueur est peu considérable, il suffit d'y verser de la dissolution de sulfide hydrique en excès, pour en précipiter l'oxide plombique à l'état de sulfure plombique, que l'on fond également au chalumeau avec de la soude, sur du charbon, pour en obtenir le plomb métallique. Lorsqu'au contraire l'oxide plombique est mêlé avec des substances organiques solides ou en bouillie, le mieux est de mêler le tout avec du carbonate sodique, et de le faire rougir dans un creuset de Hesse couvert, cependant il faut éviter alors de donner une chaleur trop forte, afin que le plomb réduit ne se volatilise pas. Après le refroidissement, on broie la masse fondue dans un mortier d'agate, avec de l'eau, et on sépare le charbon avec soin par la lévigation, le plomb métallique reste dans le mortier, et peut être reconnu aisément pour tel.

—

2° Suroxide plombeux. *Minium.*

Cet oxide est pulvérulent et de couleur rouge briquetée. Lorsqu'on le chauffe légèrement, il noircit, mais par le refroidissement, il redevient rouge. A une plus forte chaleur, il se convertit en oxide plombique, avec dégagement de gaz oxigène. Lorsqu'il est falsifié, par exemple avec de la brique pilée, la meilleure manière de découvrir cette fraude, est de traiter l'oxide par l'acide nitrique étendu, après l'avoir fait rougir : la brique pilée reste sans se dissoudre. Les acides nitrique et acétique rendent brun le suroxide plombeux qui n'a point été rougi, ils le convertissent en suroxide plombique qui reste, et en oxide plombique, qui se dissout dans l'acide. Quand on le chauffe avec de l'acide hydrochlorique, il se forme du chlorure de plomb, dont la production s'accompagne d'un dégagement de chlore gazeux.

Au *chalumeau*, le suroxide plombeux se comporte comme l'oxide plombique, parce que l'action de la chaleur le convertit en ce corps.

—

3° Suroxide plombique.

Cet oxide est d'un brun foncé et pulvérulent. Quand on le fait chauffer, il dégage du gaz oxigène, et se convertit en oxide plombique, sans donner d'abord de suroxide plombeux. Lorsqu'on le chauffe avec l'acide hydrochlorique, il se convertit, même à froid, en chlorure plombique, avec dégagement de chlore gazeux.

Au *chalumeau*, il se comporte de même que l'oxide plombique.

23. Oxide bismuthique.

A l'état de pureté, l'oxide bismuthique est jaune, sa couleur devient plus foncée lorsqu'on le chauffe, mais, en se refroidissant, il reprend sa teinte primitive. Exposé à une forte chaleur, il fond en un verre jaune, il ne se volatilise pas à une température qui n'est point par trop élevée. Quand on le fait rougir avec des substances organiques ou du charbon en poudre, il se réduit très-aisément en bismuth métallique. Les acides le dissolvent avec facilité.

Un très-grand nombre de sels bismuthiques se dissolvent bien dans l'eau, mais leur dissolution n'a pas lieu d'une manière complète, attendu que l'eau les décompose en un sur-sel et un sous-sel, dont elle dissout le premier, tandis que le second reste et rend la liqueur laiteuse. Quand on ajoute de l'acide nitrique en quantité suffisante, la dissolution s'opère complétement, et la liqueur reste claire. Les réactifs y produisent alors les phénomènes suivans.

Une dissolution de *potasse* donne un précipité blanc d'hydrate bismuthique, qui est insoluble dans un excès d'alcali.

L'*ammoniaque* se comporte de même.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit un précipité blanc de carbonate bismuthique, qui est également insoluble dans un excès de réactif.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* donne lieu au même précipité de carbonate bismuthique avec dégagement de gaz acide carbonique.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte de la même manière.

Une dissolution de *phosphate sodique* détermine un précipité blanc de phosphate bismuthique.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne produit pas sur-le-champ de précipité, ce n'est qu'au bout d'un certain laps de temps qu'on en voit paraître un d'oxalate bismuthique cristallin.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité blanc de cyanure ferroso-bismuthique, qui est insoluble dans l'acide hydrochlorique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* détermine un précipité jaune pâle de cyanure ferrico-bismuthique, qui est soluble dans l'acide hydrochlorique.

Le *sulfhydrate ammonique* forme un précipité noir de sulfure bismuthique, qui, en petites quantités, est d'un brun très-foncé, et qui ne se dissout point dans un excès du réactif.

Le *sulfide hydrique*, tant gazeux que liquide, détermine un précipité noir de sulfure bismuthique, qui se manifeste même dans des dissolutions acides. Lorsque la dissolution ne contient qu'une petite quantité d'oxide bismuthique, le précipité est brun foncé. Il se réduit facilement en bismuth métallique quand, après l'avoir mêlé avec de la soude, on le chauffe sur du charbon, à la flamme intérieure du chalumeau.

Une baguette de *zinc métallique* qu'on plonge dans les dissolutions bismuthiques, en précipite, même quand elles sont devenues laiteuses par de l'eau qu'on y a versée, le bismuth à l'état métallique, sous la forme d'une masse spongieuse noire.

Les dissolutions bismuthiques peuvent encore être reconnues à l'aide des réactifs suivans.

Une dissolution d'*iodure potassique* y produit un précipité brun d'iodure bismuthique, qui est très-soluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *chromate potassique* y détermine un précipité jaune de chromate bismuthique, qui est soluble dans l'acide nitrique étendu.

Les sels bismuthiques se décomposent quand on les fait rougir au contact de l'air.

Les dissolutions des sels bismuthiques, qui ne peuvent contenir que des sursels, rougissent le papier de tournesol.

Les sels bismuthiques insolubles dans l'eau se dissolvent dans les acides : les dissolutions deviennent laiteuses quand on y verse de l'eau. Le sulfide hydrique dissous dans l'eau y produit un précipité brun foncé ou noir, qui, traité au chalumeau, sur du charbon, avec de la soude, peut aisément se réduire en globules de bismuth.

Au *chalumeau*, les sels bismuthiques se reconnaissent sans peine à ce qu'après avoir été mêlés avec de la soude, ils se convertissent très-aisément, à la flamme intérieure, en grains métalliques, qui sont cassans et se brisent sous le marteau, tandis que le charbon se couvre d'un enduit jaune.

—

Les sels bismuthiques se reconnaissent sans peine à la manière dont ils se comportent avec l'eau et avec le sulfhydrate ammonique. Ils diffèrent des sels plombiques par leur réaction avec une dissolution de potasse, et aussi parce que l'acide sulfurique étendu ne produit pas de précipité dans leurs dissolutions. Les grains de bismuth réduits au chalumeau se distinguent des grains de plomb réduit par leur friabilité.

—

La présence de substances organiques non volatiles ne met point obstacle à la précipitation des dissolutions bismuthiques par l'eau et les alcalis.

22. OXIDES DE L'URANE.

1° Oxide uraneux.

A l'état de pureté, l'oxide uraneux a une couleur de gris noir foncé, quand on se l'est procuré en faisant rougir l'oxide uranique précipité par l'ammoniaque, et le mettant ensuite en digestion dans de l'acide hydrochlorique, mais lorsqu'il est extrêmement divisé, il a une teinte verte. L'acide hydrochlorique ne le dissout presque point. L'acide sulfurique étendu d'une très-petite quantité d'eau le dissout avec le secours de la chaleur, et donne ainsi une liqueur verte. Il est très soluble dans l'acide nitrique ; la dissolution contient cependant de l'oxide uranique.

La dissolution de l'oxide uraneux dans l'acide sulfurique se comporte de la manière suivante avec les réactifs.

Une dissolution de *potasse* y produit un volumineux précipité brun d'hydrate uraneux, qui est insoluble dans un excès du réactif.

L'*ammoniaque* donne un précipité brun noir d'hydrate uraneux, qu'un excès du réactif ne dissout point. Au bout d'un temps très-long, les couches supérieures de ce précipité deviennent jaunes, parce qu'elles se convertissent en oxide uranique.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine un précipité verdâtre sale de carbonate uraneux, qui est soluble dans un grand excès du réactif.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* produit le même effet ; seulement le précipité est encore plus soluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte comme la précédente.

Une dissolution de *phosphate sodique* fait naître un précipité blanc verdâtre sale de phosphate uraneux, lorsque la dissolution uraneuse ne contient pas trop d'acide libre.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne tarde pas à déterminer, même dans les dissolutions uraneuses très-acides, un précipité vert jaunâtre clair sale d'oxalate uraneux.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité rouge-brun de cyanure ferroso-uranique dans les dissolutions uraneuses.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne produit pas de précipité sur-le-champ, mais, au bout d'un laps de temps assez long, on en voit apparaître un rouge-brun.

Le *sulfhydrate ammonique* détermine, dans les dissolutions uraneuses qu'on a neutralisées aussi exactement que possible, un précipité noir de sulfure uraneux, qui se réunit bien et qui est insoluble dans un excès du réactif : le liquide qui surnage ce précipité n'est coloré en jaunâtre que par le réactif qu'on ajoute en excès.

Le *sulfide hydrique*, tant liquide que gazeux, ne produit pas de précipité dans les dissolutions uraneuses.

Au *chalumeau*, l'oxide uraneux se comporte de même que l'oxide uranique.

—

Le meilleur moyen de distinguer les dissolutions uraneuses de celles d'autres substances, consiste à réduire par l'acide nitrique l'oxide uraneux qu'elles contiennent en oxide uranique, dont la manière de se comporter avec les réactifs sera exposée plus loin. L'oxide uraneux sous forme solide est très-facile à reconnaître au chalumeau.

—

Les *substances organiques* non volatiles empêchent les alcalis de précipiter les dissolutions uraneuses.

—

2° OXIDE URANIQUE.

L'oxide uranique qui vient d'être précipité a une couleur jaune. Quand on le fait rougir, il se réduit en oxide uraneux, et alors il est d'un vert noir foncé. On peut extraire de la masse rougie la portion d'oxide uranique qui ne s'est point réduite, en traitant cette masse par l'acide hydrochlorique. Lorsque l'oxide uranique a été précipité de sa dissolution par de la potasse ou de la soude, ou qu'on s'est servi d'ammoniaque pour le précipiter d'une dissolution qui contenait soit ces alcalis, soit des terres alcalines, le précipité devient rouge orangé par la calcination, et il se compose alors des bases fixes et d'oxide uranique, qui est combiné chimiquement avec elles, et que l'action de la chaleur rouge ne peut point convertir en oxide uraneux. L'oxide uranique se dissout aisément dans les acides; sa dissolution se comporte comme il suit avec les réactifs :

Une dissolution de *potasse* y produit un précipité jaune d'uranate potassique, qui est insoluble dans un excès d'alcali.

L'*ammoniaque* se comporte de même, excepté que le dépôt consiste en uranate ammonique.

Une dissolution de *carbonate potassique* y détermine un précipité jaune de carbonate uranique, qui est soluble dans un excès du réactif : un précipité également jaune se forme au bout de quelque temps dans cette dernière dissolution.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* donne lieu à un précipité jaune, qui est très-soluble dans un excès du réactif, dissolution de laquelle il ne se précipite point d'oxide uranique avec le temps.

Une dissolution de *carbonate ammonique* se comporte de la même manière.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit, dans les dissolutions uraniques, quand elles ne contiennent pas trop d'acide libre, un précipité blanc de phosphate uranique, qui a une teinte de jaunâtre.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* en détermine un rouge brun.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* n'en produit pas.

Le *sulfhydrate ammonique* fait naître, dans les dissolutions uraniques qui ne contiennent point un excès d'acide, un précipité brun de sulfure uranique, qui n'est point sensiblement dissous par un excès du réactif : la liqueur qui surnage ce précipité est cependant colorée en noir dans les premiers momens, mais avec le temps le précipité se dépose entièrement.

Le *sulfide hydrique*, tant aqueux que gazeux, ne produit pas de précipité dans les dissolutions uraniques.

La calcination à l'air décompose les sels uraniques solubles dans l'eau.

Les dissolutions des sels uraniques neutres rougissent le papier de tournesol.

Les sels uraniques insolubles dans l'eau se dissolvent presque tous dans l'acide hydrochlorique. Quelques-uns d'entre eux se comportent souvent de la même manière que l'oxide uranique, en sorte qu'on n'a point reconnu la présence de l'acide qui s'y trouve combiné avec celui-ci. Le mieux alors est de dissoudre la combinaison uranique dans de l'acide hydrochlorique, de sursaturer la dissolution avec de l'ammoniaque, et d'ajouter du sulfhydrate ammonique, par lequel l'oxide uranique est précipité, on fait alors digérer le sulfure uranique avec de l'acide hydrochlorique, la liqueur tient ensuite de l'oxide uraneux en dissolution. On trouve, dans le liquide séparé du sulfure uranique par la filtration, l'acide avec lequel l'oxide uranique était combiné.

Au *chalumeau*, l'oxide uranique et ses sels se reconnaissent à ce que, dissous dans le sel de phosphore sur un fil de platine, ils lui communiquent, dans la flamme extérieure, une couleur jaunâtre ayant une forte teinte de verdâtre, qui augmente encore à tel point par le refroidissement, qu'elle finit par ne plus paraître que verte. Dans la flamme intérieure, la couleur est verte. Lorsque l'oxide uranique a été dissous dans du borax sur un fil de platine, sa couleur devient manifestement jaune à la flamme extérieure, et verte à la flamme intérieure. L'oxide uraneux se comporte au chalumeau comme l'oxide uranique. (*Berzélius* : sur l'emploi du chalumeau, p. 120.)

—

La couleur jaune des précipités que les alcalis purs et les carbonates alcalins produisent dans les dissolutions uraniques, et la manière dont elles se comportent avec le sulfhydrate ammonique, distinguent tellement l'oxide uranique engagé dans des dissolutions, qu'on ne peut le con-

fondre avec aucune des bases dont il a été question précédemment.

—

Lorsqu'une dissolution uranique contient beaucoup de *substances organiques* non volatiles, l'oxide uranique n'est point précipité par les alcalis.

24. OXIDES DU CUIVRE

1°. Oxide cuivreux.

L'oxide cuivreux, tel qu'on le rencontre dans la nature, est d'un rouge de cuivre, pulvérisé, il a une couleur rouge de *cochenille*. Il ne change point à l'air. Lorsqu'on le fait rougir au contact de l'air, il se convertit en oxide cuivrique; mais, chauffé dans des vaisseaux clos, il ne subit aucun changement, si l'on n'élève pas trop la température. L'acide sulfurique étendu et d'autres acides le convertissent en cuivre métallique, qui se sépare, et en oxide cuivrique, qui se dissout dans l'acide dont on s'est servi. Il n'y a que l'acide hydrochlorique qui, lorsqu'on en met un excès sur de l'oxide cuivreux, le dissolve à l'état de chlorure cuivreux. La dissolution a une couleur brune; exposée à l'air, elle se convertit peu à peu en une dissolution de chlorure cuivrique, et alors elle a une couleur verte. Lorsqu'on emploie moins d'acide hydrochlorique, l'oxide cuivreux se convertit en une poudre blanche, qui est du chlorure cuivreux. Dans la dissolution de l'oxide cuivreux par un excès d'acide hydrochlorique, l'addition d'une suffisante quantité d'eau précipite du chlorure cuivreux sous forme d'une poudre blanche. La dissolution se comporte de la manière suivante avec les réactifs :

Une dissolution de *potasse*, versée en petite quantité dans cette dissolution, sature l'acide libre qu'elle contient, ce qui détermine la précipitation du chlorure cuivreux, sous la forme d'une poudre blanche, puisqu'il n'est soluble que dans l'acide hydrochlorique libre. Une plus grande quantité de potasse détermine un précipité jaune-brun, qui est de l'hydrate cuivreux, et qui ne se dissout point dans un excès du réactif. Quand ce précipité reste très-long-temps exposé à l'air, il devient peu à peu d'un brun-noir, parce que l'oxide cuivreux se convertit en oxide cuivrique.

L'*ammoniaque* ajoutée en excès à la dissolution du chlorure cuivreux, la colorerait en blanc si l'opération se faisait à l'abri de tout contact avec l'air, mais ordinairement la liqueur devient d'un bleuâtre clair dès les premiers momens, parce que la présence de l'air détermine sur-le-champ la formation d'un peu de chlorure cuivrique. Lorsqu'on laisse la dissolution tranquille à l'air, elle devient en peu de temps d'un bleu foncé. Cette coloration part manifestement de la surface, qui est ordinairement déjà d'un bleu foncé, tandis que le reste n'est encore que d'un bleu clair. Une dissolution de potasse fait naître, dans une dissolution de chlorure cuivreux à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque, un précipité jaune brun d'hydrate cuivreux, lorsque la quantité de l'ammoniaque ajoutée n'est pas trop considérable, proportionnellement à celle de la potasse.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit dans les dissolutions cuivreuses un précipité jaune de carbonate cuivreux.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* agit de même.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte comme l'ammoniaque pure; cependant il se manifeste de plus une effervescence due à de l'acide carbonique qui se dégage.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit, dans les dissolutions cuivreuses qui ne sont pas trop acides, un précipité blanc de phosphate cuivreux qui, en absorbant de l'oxigène avec le temps, devient bleu verdâtre.

Une dissolution d'*acide oxalique* détermine, dans les dissolutions cuivreuses, un précipité blanc d'oxalate cuivreux qui devient vert bleuâtre par l'effet d'un repos prolongé.

Une dissolution de *cyanure ferreux potassique* donne un précipité blanc, qui devient en très-peu de temps rouge-brun, lorsqu'on le laisse en contact avec l'air.

Une dissolution de *cyanure ferrico potassique* en détermine sur-le-champ un rouge-brun.

Le *sulfhydrate ammonique* fait naître, dans les dissolutions cuivreuses qui ont été saturées avec de l'ammoniaque, un précipité noir de sulfure insoluble dans un excès du réactif.

La dissolution ou un courant de *gaz sulfide hydrique* produit un précipité brun de sulfure dans les dissolutions cuivreuses.

Une dissolution d'*iodure potassique* en donne un blanc d'iodure cuivreux, et la liqueur qui le surnage ne contient point d'iode libre.

Les sels cuivreux solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir à l'air.

Les sels cuivreux insolubles dans l'eau se dissolvent pour la plupart dans l'acide hydrochlorique libre. L'oxide cuivreux contenu dans cette dissolution peut aisément être converti en oxide cuivrique, par le traitement au moyen de l'acide nitrique. On verra plus loin (p. 34), quels sont les moyens à l'aide desquels on peut se convaincre de sa présence dans la dissolution.

Au *chalumeau*, l'oxide cuivreux se comporte comme l'oxide cuivrique, avec cette seule différence que, quand on le dissout dans du borax ou du sel de phosphore, il lui communique sur-le-champ, dans la flamme extérieure, la couleur de brun sale qui, lorsqu'on opère sur de l'oxide cuivrique, ne se manifeste que dans la flamme intérieure.

—

2°. Oxide cuivrique.

L'oxide cuivrique est pulvérulent et de couleur noire; il fond à une très-forte chaleur.

Chauffé avec du charbon ou avec des corps organiques, il se réduit aisément, soit en oxide cuivreux, soit en cuivre. Il est très-soluble dans les acides : la dissolution a ordinairement une couleur bleue. Celle dans l'acide hydrochlorique est d'un vert d'émeraude. L'hydrate cuivrique est bleu, cependant il suffit de le dessécher avec force et de l'exposer à la température de l'eau bouillante, pour qu'il perde son eau et devienne noir.

Une dissolution de *potasse* détermine, dans les dissolutions cuivriques, un volumineux précipité bleu d'hydrate cuivrique. Celui-ci noircit quand on le fait bouillir avec un excès de potasse, parce qu'il se convertit en oxide cuivrique; alors aussi il se rassemble aisément au fond du vase. Lorsqu'on fait bouillir une dissolution cuivrique avec une quantité de potasse moindre que celle qui serait nécessaire pour produire une décomposition complète, on obtient, non un précipité noir, mais un précipité verdâtre clair, de sous-sel cuivrique.

L'*ammoniaque*, versée en petite quantité dans les dissolutions cuivriques, détermine un précipité verdâtre d'un sous-sel cuivrique, qui se redissout très-facilement dans un excès d'ammoniaque, en produisant une liqueur bleue. La couleur bleue de ce liquide est beaucoup plus foncée que celle qu'on obtient lorsqu'au lieu d'oxide cuivrique, c'est une égale quantité d'oxide niccolique qu'on dissout dans un excès d'ammoniaque. Dans les cas même où la dissolution cuivrique est assez étendue pour paraître incolore, l'ammoniaque la colore encore en bleuâtre. Une dissolution de potasse pure, versée à froid dans une dissolution ammoniacale d'oxide cuivrique, ne détermine pas sur-le-champ de précipité, mais au bout de quelque temps il s'en forme un bleu, si la dissolution n'était pas trop étendue. Cependant lorsqu'on fait bouillir la dissolution ammoniacale d'oxide cuivrique avec une dissolution de potasse, il se produit un lourd précipité noir d'oxide cuivrique, après le rassemblement total duquel au fond du vase la liqueur qui auparavant paraissait d'un bleu foncé, est tout-à-fait incolore.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit, à froid, dans les dissolutions cuivriques, un précipité bleu de carbonate cuivrique qui, par l'ébullition, devient noir et pesant.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* en détermine un verdâtre clair, qu'un excès du réactif redissout, en produisant une liqueur d'un bleuâtre clair.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* en petite quantité produit un précipité verdâtre clair d'un sous-sel cuivrique, qu'une plus grande quantité du réactif redissout. La liqueur paraît alors aussi bleue qu'une dissolution cuivrique à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque pure. Une dissolution de potasse pure, avec laquelle on la fait bouillir, y détermine également un précipité noir et pesant d'oxide cuivrique.

Une dissolution de *phosphate sodique* fait naître, dans les dissolutions cuivriques, un précipité blanc verdâtre de phosphate cuivrique, soluble dans l'ammoniaque, qui produit avec lui une liqueur bleue, dans laquelle une dissolution de potasse détermine, à la faveur de l'ébullition, un précipité noir et pesant d'oxide cuivrique.

Une dissolution d'*acide oxalique* forme sur-le-champ un précipité blanc verdâtre d'oxalate cuivrique dans une dissolution cuivrique neutre.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* donne, dans les dissolutions cuivriques, un précipité rouge-brun de cyanure ferroso-cuivrique, qui est insoluble dans l'acide hydrochlorique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* en détermine un d'un jaune vert de cyanure ferrico-cuivrique, qui est également insoluble dans l'acide hydrochlorique.

Le *sulfhydrate ammonique* fait naître, dans les dissolutions cuivriques neutres, un précipité noir de sulfure cuivrique, qui paraît brun-foncé quand il est peu abondant, et qui ne se dissout point dans un excès du réactif.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* produit, dans les dissolutions cuivriques, tant neutres qu'acides, un précipité noir de sulfure cuivrique, dont les petites quantités paraissent également d'un brun foncé.

Une baguette de *zinc métallique* précipite le cuivre de ses dissolutions sous la forme d'un enduit noir.

Le *fer métallique* le précipite avec la couleur qui lui est propre. Des traces même très-faibles de cuivre sont précipitées de leurs dissolutions par du fer poli, qui se recouvre d'une pellicule de cuivre rouge.

Les dissolutions cuivriques peuvent encore être reconnues à l'aide des réactifs suivans :

Une dissolution d'*iodure potassique* y produit un précipité blanc d'iodure cuivrique, dont on ne peut bien apprécier la couleur qu'après l'avoir séparé de la liqueur colorée par l'iode mis en liberté. Ce précipité se dissout dans un excès du réactif.

Une dissolution de *chromate potassique* forme, dans les dissolutions cuivriques, un précipité rouge-brun de chromate cuivrique, qui, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque, se dissout très-aisément en une liqueur d'un vert d'émeraude. Ce précipité est également très-soluble dans l'acide nitrique étendu.

Les sels cuivriques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir à l'air. Cependant le sulfate cuivrique supporte cette épreuve sans se décomposer, lorsque la chaleur n'est point trop forte.

Les dissolutions des sels cuivriques neutres rougissent le papier de tournesol.

Les sels cuivriques insolubles dans l'eau se dissolvent dans les acides libres. On reconnaît dans ces dissolutions les quantités même les plus faibles d'oxide cuivrique, en précipitant

ce dernier à l'état de sulfure cuivrique par la dissolution de sulfide hydrique, et essayant le précipité au chalumeau. La dissolution acide de ces combinaisons devient bleue quand on y ajoute un excès d'ammoniaque, comme il arrive à celles d'autres sels cuivriques, une quantité d'ammoniaque inférieure à celle qui est nécessaire pour saturer l'acide, précipite le sel cuivrique insoluble de la dissolution.

Les sels cuivriques sont très-faciles à reconnaître au *chalumeau*. Dissous dans du borax et du sel de phosphore, ils forment, à la flamme extérieure, un globule d'un beau vert, et à la flamme intérieure un globule d'un brun-rouge sale. Lorsque la quantité du sel cuivrique est très faible, la couleur rouge-brun se manifeste aisément par une addition d'étain. Mêlés avec de la soude et exposés à la flamme intérieure, sur du charbon, ces sels se réduisent, les moindres traces même d'un sel cuivrique se reconnaissent de cette manière, après qu'on a enlevé le charbon par la lévigation, à la couleur qui caractérise le cuivre. (*Berzélius* : sur l'emploi du chalumeau, p. 148.)

—

Les dissolutions cuivriques se reconnaissent très-aisément à leur manière de se comporter avec une dissolution de cyanure ferroso-potassique et avec le sulfhydrate ammonique. On les distingue des dissolutions niccoliques à la réaction qu'elles produisent avec une dissolution de potasse et avec celle du sulfide hydrique.

—

La présence de substances organiques non volatiles dans les dissolutions cuivriques change beaucoup la manière dont celles-ci se comportent avec les réactifs. Lorsque la liqueur n'est que faiblement colorée par elles, la potasse qu'on y ajoute en excès ne produit pas de précipité, mais le liquide prend par-là une couleur bleue, semblable à celle qu'un excès d'ammoniaque développe dans les dissolutions cuivreuses. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsque du vin blanc, une dissolution de sucre, ou une dissolution d'acide tartrique contient une assez grande quantité de sulfate cuivrique, de vert-de-gris ou d'un autre sel de cuivre. Plus l'oxide cuivrique est abondant dans la dissolution, plus la couleur bleue qu'elle acquiert ainsi est foncée. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution alcaline bleue de cuivre, l'oxide cuivrique se trouve réduit dans la plupart des cas, et il se produit alors un précipité d'hydrate cuivreux jaune-brun, qui cependant a souvent une couleur rouge-brune. Quelquefois le cuivre se précipite presque entièrement, de cette manière, à l'état d'oxide cuivreux. C'est ce qui a lieu, par exemple, lorsqu'on traite ainsi du vin blanc qui a été frelaté avec un sel de cuivre. Cependant on voit, dans beaucoup de cas, la liqueur rester bleue après l'ébullition, et alors il n'y a qu'une partie du cuivre précipitée à l'état d'oxide cuivreux, comme, par exemple, lorsqu'une dissolution de sucre contient de l'oxide cuivrique, et quelquefois la liqueur bleue ne change pas du tout par l'ébullition, comme il arrive entr'autres aux dissolutions cuivriques qui contiennent de l'acide tartrique. Lorsque ces liqueurs ne tiennent en dissolution que des traces d'oxide cuivrique, la présence de ce dernier ne peut point être découverte à l'aide d'une dissolution de potasse, qui ne produit pas alors de coloration en bleu, et qui même, par l'ébullition, ne détermine pas de précipité d'oxide cuivreux. Quand la liqueur contenant du cuivre doit aux substances organiques une couleur très-foncée, une dissolution de potasse qu'on y verse ne peut point non plus y développer de couleur bleue; c'est ce qui arrive au vin rouge qui contient beaucoup d'oxide cuivrique. Il se produit alors une dissolution opaque, d'un vert sale, et un précipité de même couleur, mais, par l'ébullition, il se précipite de l'oxide cuivreux rouge-brun.

Il faut que l'oxide cuivrique soit en assez grande quantité dans une dissolution cuivrique contenant des substances organiques non volatiles, et que la liqueur ne soit pas très-foncée en couleur, pour que l'ammoniaque qu'on y verse fasse naître une coloration en bleu. Lorsque, par exemple, du vin blanc contient une proportion assez forte d'oxide cuivrique, et qu'on y ajoute un excès d'ammoniaque, il devient vert sale ou brun, ce n'est que quand l'oxide cuivrique qu'il tient en dissolution est fort abondant, que la liqueur prend une teinte bleue par l'alcali volatil. Quand la dissolution cuivrique a une couleur foncée due à des substances organiques, quoiqu'elle contienne d'assez grandes quantités d'oxide cuivrique, un excès d'ammoniaque n'y peut pas produire de couleur bleue. Le vin rouge qui contient de l'oxide cuivrique ne devient que d'un brun sale par l'ammoniaque, changement semblable à celui que le vin rouge pur éprouve par l'alcali volatil.

Un des réactifs les plus infaillibles pour découvrir promptement l'oxide cuivrique dans les liqueurs qui contiennent beaucoup de substances organiques non volatiles, est la dissolution de cyanure ferroso-potassique. Lors même qu'une liqueur très-chargée de substances organiques ne contient que des traces extrêmement faibles d'oxide cuivrique, ce réactif y détermine le même précipité rouge-brun que dans les dissolutions cuivriques pures. Mais il est nécessaire pour cela que la dissolution soit neutre, ou un peu acide, et non alcaline. On peut, de cette manière, découvrir des traces très-faibles d'oxide cuivrique dans du vin blanc, des dissolutions de sucre et autres dissolutions de substances organiques, quoique la chose ne soit possible qu'autant qu'il s'agit de liqueurs qui n'ont point une couleur foncée. Dans les liquides char-

gée en couleur, par exemple dans le vin rouge, on peut tout au plus découvrir des quantités assez considérables d'oxide cuivrique, au moyen du cyanure ferroso-potassique.

La plus sûre manière de trouver les moindres traces d'oxide cuivrique dans des dissolutions, est de le précipiter à l'état métallique au moyen du fer poli, par exemple d'une lame de couteau. Lors même que les liqueurs contiennent des substances organiques de toute espèce et qu'elles sont très-foncées en couleur ou complétement opaques, la moindre quantité d'oxide cuivrique se trahit par une pellicule couleur de cuivre rouge dont elle couvre le fer. Il faut seulement pour cela que le liquide ne soit point alcalin, mais qu'il soit un peu acide, sans cependant l'être trop. Quand la liqueur ne contient que de très-petites quantités d'oxide cuivrique, la pellicule de cuivre métallique ne paraît sur le fer qu'au bout de plusieurs heures. Ce moyen est encore plus sensible que le gaz sulfide hydrique pour faire apercevoir de petites quantités d'oxide cuivrique, car le sulfide hydrique dissous dans l'eau, qu'on verse dans des dissolutions contenant, avec très-peu seulement d'oxide cuivrique, une grande quantité de substances organiques, ou le sulfhydrate ammonique qu'on ajoute aux liqueurs alcalines, décèle bien la présence de cet oxide par une couleur brune, et non noire, mais pour se convaincre pleinement de la présence de l'oxide cuivrique, il faut recueillir sur un filtre le sulfure cuivrique qui s'est précipité, et l'essayer au chalumeau, afin de constater qu'il contient du cuivre. Or il est difficile ou même impossible de séparer par la filtration des quantités faibles de sulfure cuivrique, parce que ce corps reste fort long-temps en suspension dans les liquides contenant beaucoup de substances organiques en dissolution. En outre, il arrive souvent que la dissolution de sulfide hydrique a indiqué déjà plus des traces extrêmement faibles de cuivre dissous, qu'elles sont encore précipitées par le fer poli. Lorsqu'au reste une liqueur est très-foncée en couleur, on ne peut point avoir recours au sulfide hydrique liquide pour reconnaître si elle tient de l'oxide cuivrique en dissolution.

Lorsque des substances organiques solides ou en bouillie se trouvent mêlées avec de petites quantités d'oxide cuivrique, on les fait ordinairement digérer dans de l'acide nitrique étendu, et l'on examine ensuite si la liqueur filtrée tient de l'oxide cuivrique en dissolution. Mais il n'est pas possible de découvrir ainsi des traces extrêmement faibles de cet oxide, lorsqu'elles sont mêlées avec beaucoup de substances organiques. Le mieux alors est de mêler la masse avec du carbonate sodique ou du carbonate potassique, de faire rougir le tout dans un creuset de Hesse, et de pulvériser la masse rougie, on enlève ensuite le charbon par la lévigation, et les traces du cuivre réduit restent dans le mortier. On peut de cette manière découvrir le cuivre dans des aliments pour la cuisson desquels des ustensiles en cuivre ont été employés, et dans le pain lorsqu'il a été falsifié avec de très-petites quantités de sulfate cuivrique. La méthode et les précautions que, suivant Jacquemyns (*Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, Bd. XVIII, S. 76), on doit alors observer pour constater positivement l'existence de toute trace quelconque de cuivre, sont les suivantes. On délaie la substance dans assez d'eau pour la pouvoir réduire en une pâte molle, avec laquelle on mêle le double de son poids de carbonate sodique cristallisé réduit en poudre. On introduit le mélange dans un creuset de Hesse, qu'on fait chauffer peu à peu, après l'avoir couvert, et qu'on expose pendant un quart d'heure au rouge obscur. Après le refroidissement, on pulvérise la masse carbonisée dans un mortier en agate. Pour cela on ne prend d'abord qu'une partie de la masse, on l'humecte avec de l'eau, on la pile avec soin, on verse de nouvelle eau dans le mortier, on broie modérément le tout avec le pilon, et l'on décante le liquide avec circonspection. Cela fait, on pulvérise la masse restante, et l'on réitère la lévigation du charbon jusqu'à ce qu'il n'en reste plus, après quoi on trouve au fond du mortier, de petites paillettes métalliques brillantes, qui ont la couleur du cuivre. Si, dans cette opération, on emploie moins de carbonate sodique, l'oxide cuivrique se trouve bien réduit, mais il reste à un état de division tel qu'il peut être enlevé avec le charbon par la lévigation. Pour empêcher qu'une partie du carbonate alcalin pénètre dans le fond du creuset pendant l'action de la chaleur, et en attaque la masse, on prend une certaine quantité de la substance dans laquelle on veut rechercher s'il existe du cuivre, et on la dépose sur le fond, sans la mêler avec du carbonate alcalin. Il ne faut pas employer un mortier en porcelaine ou en grès, à la place du mortier en agate.

Suivant *Kuhlmann* (*Poggendorff's Annalen*, Bd. XXI, S. 447), la meilleure manière de déterminer de petites quantités d'oxide cuivrique dans un pain empoisonné avec un sel cuivrique, consiste à en incinérer à peu près 200 grammes dans une capsule de platine. La cendre étant recueillie dans une capsule de porcelaine, on y verse assez d'acide nitrique pour former une bouillie claire, et l'on échauffe le mélange jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide libre se soit évaporée. On ajoute de l'eau à la masse, et l'on filtre. Après avoir séparé la liqueur du résidu, on y trouve facilement l'oxide cuivrique dissous par l'acide nitrique. *Kuhlmann* propose à cet effet une dissolution de cyanure ferroso-potassique et de sulfhydrate ammonique, la liqueur étant, dans ce dernier cas, saturée préalablement d'ammoniaque et filtrée. Mitouard, après avoir convenablement délayé la liqueur avec de l'eau, précipite l'oxide cuivrique dissous par l'acide nitrique sous forme de

sulfure cuivrique à l'aide du gaz sulfide hydrique, et soumettre le précipité à un examen ultérieur au chalumeau.

Dans cette méthode l'incinération du pain absorbe beaucoup de temps. On facilite ce travail en se servant de capsules plates de platine qui permettent à l'air d'affluer librement pendant la combustion.

Une dissolution de cyanure ferroso-potassique offre un excellent moyen d'essayer préalablement le pain blanc, où l'on soupçonne la présence d'un sel cuivrique. Car lorsqu'on humecte un pain pareil avec cette dissolution, il se colore en rouge de rose, s'il contient de l'oxide cuivrique. Pour le pain bis, on aurait de la difficulté à y reconnaître un faible changement de couleur.

25. OXIDE ARGENTIQUE.

A l'état de pureté, l'oxide argentique forme une poudre d'un gris brun, qui noircit à la lumière solaire, et qui se réduit en argent lorsqu'on la fait rougir. Cet oxide est très-soluble dans l'acide nitrique et dans quelques autres acides.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions argentiques, un précipité brun clair d'oxide argentique, qui n'est point soluble dans un excès du réactif, mais qui se dissout quand on ajoute de l'ammoniaque.

L'*ammoniaque*, mise en très-petite quantité dans des dissolutions de sels argentiques neutres, détermine un précipité brun d'oxide argentique, qu'une plus grande proportion d'ammoniaque dissout avec une facilité extrême. Lorsque la dissolution argentique contient de l'acide libre, et qu'on la sature avec de l'ammoniaque, il ne s'y forme pas de précipité. Une dissolution argentique à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque en excès, donne un précipité blanc par la dissolution de potasse pure, lorsque l'ammoniaque ne se trouve qu'en très-faible excès.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit, dans les dissolutions argentiques, un précipité blanc de carbonate argentique, qui est soluble dans l'ammoniaque.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* en détermine un blanc de carbonate argentique, qui se dissout dans l'ammoniaque.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* en fait naître un blanc de carbonate argentique, qui est soluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *phosphate sodique* occasione, dans les dissolutions argentiques neutres, un précipité jaune de sousphosphate argentique, soluble dans l'ammoniaque. La liqueur qui surnage ce précipité rougit le papier de tournesol. Si le phosphate sodique a été fortement rougi au feu peu de temps avant l'expérience, et ensuite dissous dans de l'eau, sa dissolution fait naître dans les dissolutions argentiques un précipité blanc de phosphate argentique neutre, lequel est aussi soluble dans l'ammoniaque. La liqueur superstagnante est alors neutre.

Une dissolution d'*acide oxalique* détermine, dans les dissolutions argentiques neutres, un précipité blanc d'oxalate argentique, soluble dans l'ammoniaque.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* en produit un blanc de cyanure ferroso-argentique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* en fait naître un rouge-brun de cyanure ferrico-argentique, qui ressemble beaucoup au précipité produit par l'ammoniaque dans les dissolutions ferriques.

Le *sulfhydrate ammonique* en donne un noir de sulfure argentique, qui est insoluble dans un excès du réactif.

Le *sulfide hydrique*, dissous dans l'eau ou gazeux, donne un précipité noir de sulfure argentique dans les dissolutions argentiques, neutres et acides.

Une baguette de *zinc métallique* précipite l'argent à l'état métallique de ses dissolutions; auprès du zinc l'argent réduit est noir; à une certaine distance de la baguette il est blanc.

Les dissolutions argentiques peuvent encore être reconnues par les réactifs suivans :

L'*acide hydrochlorique* et les dissolutions des *chlorures métalliques* produisent un précipité blanc de chlorure argentique, même dans les dissolutions argentiques fort étendues. Lorsque la dissolution ne contient qu'une quantité extrêmement faible d'oxide argentique, le précipité se dépose lentement, et communique alors à la liqueur une teinte opaline blanche, plus abondant, ce précipité est en flocons caséeux. L'ammoniaque le dissout aisément, mais il est insoluble dans les acides étendus. Exposé au soleil, il ne tarde pas à perdre sa couleur blanche, et devient gris ou plutôt violet à la surface.

Une dissolution d'*iodure potassique* produit, dans les dissolutions argentiques, un précipité blanc d'iodure argentique, ayant une teinte de jaune, qui ne se dissout que très-peu dans l'ammoniaque, mais qui est plus soluble dans un excès de dissolution d'iodure potassique. Le précipité d'iodure argentique est insoluble dans l'acide nitrique dilué.

Une dissolution de *chromate potassique* versée dans une dissolution argentique étendue donne un précipité rouge-brun foncé de chromate argentique qui est soluble dans l'acide nitrique étendu, dans l'ammoniaque et dans beaucoup d'eau.

Une dissolution de *sulfate ferreux* détermine un précipité blanc, d'argent métallique, dans les dissolutions argentiques neutres.

Une dissolution de *chlorure stanneux* à laquelle on a ajouté assez d'acide hydrochlorique pour produire une liqueur claire, produit un précipité blanc, de chlorure argentique, quand on la verse en petite quantité dans une dissolution argentique. Cependant si l'on emploie de-

vantage de chlorure stanneux, la dissolution, surtout quand on la chauffe, prend une couleur brune, due à de l'argent réduit.

Les précipités blancs ou peu colorés de l'argent se distinguent encore d'une manière toute spéciale par la propriété qu'ils ont de noircir très-promptement à la surface, quand on les expose à la lumière tandis qu'ils sont humides. Celui de tous qui subit le plus facilement cette altération est le précipité produit dans les dissolutions argentiques par l'acide hydrochlorique et les dissolutions de chlorures métalliques. Elle est peu ou presque pas sensible dans les précipités qui doivent naissance aux dissolutions d'iodure potassique et de phosphate sodique.

Les sels argentiques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir au feu.

Les dissolutions des sels argentiques neutres n'altèrent pas la couleur du papier de tournesol.

Les sels argentiques insolubles dans l'eau se dissolvent presque tous dans l'acide nitrique. On reconnaît la présence de l'oxide argentique dans cette dissolution acide par le moyen de l'acide hydrochlorique, qui produit un précipité de chlorure argentique non susceptible de se dissoudre dans les acides.

Au *chalumeau* les sels argentiques se réduisent très-promptement en argent métallique, lorsqu'on a eu soin de les mêler avec de la soude. Ce caractère les fait reconnaître sans peine. (*Berzélius*, sur l'emploi du chalumeau, p. 140.)

—

Les dissolutions argentiques se reconnaissent très-facilement au précipité que l'acide hydrochlorique y détermine, et qui diffère de tous les autres, en ce qu'il est soluble dans l'ammoniaque et insoluble dans les acides étendus.

—

La présence de *substances organiques* non volatiles n'empêche pas l'acide hydrochlorique de précipiter les dissolutions argentiques.

26. OXIDES DU MERCURE.

1°. Oxide mercureux.

L'oxide mercureux pur est noir. A une chaleur très-douce, il se convertit en mercure métallique et oxide mercurique; une plus forte chaleur réduit aussi ce dernier en oxigène et en mercure métallique. Il se convertit aussi très-souvent en mercure et en oxide mercurique quand on le traite par divers acides, surtout en présence d'un alcali libre. La meilleure manière d'obtenir une dissolution d'oxide mercureux, consiste à traiter un excès du métal par l'acide nitrique. Quelques sels mercureux neutres ne se dissolvent que partiellement dans l'eau, qui s'empare d'un sur-sel et laisse un sous-sel. Le nitrate mercureux neutre est dans ce cas.

Les dissolutions mercureuses se comportent comme il suit avec les réactifs :

Une dissolution de *potasse* y produit un précipité noir d'oxide mercureux, qui est insoluble dans un excès du réactif.

L'*ammoniaque* y fait également naître un précipité noir, qui ne se redissout pas dans un excès d'alcali volatil. Il consiste en une combinaison d'oxide mercureux avec le sel d'ammoniaque formé par l'acide dans lequel l'oxide mercureux était dissous.

Une dissolution de *carbonate potassique* donne un précipité jaune sale de carbonate mercureux, qui noircit par l'ébullition.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* occasione un précipité blanc de carbonate mercureux, qui, par l'ébullition, noircit, avec dégagement de gaz acide carbonique.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* produit, quand on la verse en petite quantité, un précipité gris, et lorsqu'on en met une plus grande proportion, un précipité noir.

Une dissolution de *phosphate sodique* en donne un blanc de phosphate mercureux.

Une dissolution d'*acide oxalique* en fait également naître un blanc d'oxalate mercureux.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* occasione un précipité gélatineux blanc de cyanure ferroso-mercureux.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* en produit un rouge-brun de cyanure ferrico-mercureux, qui devient blanc avec le temps.

Le *sulfhydrate ammonique* détermine sur-le-champ un précipité noir de sulfure mercureux, qui est insoluble dans un excès du réactif et dans l'ammoniaque. Ce précipité se dissout dans une dissolution de potasse pure, en laissant une poudre noire, qui est du mercure métallique, et qu'on peut reconnaître pour telle à la loupe, lorsqu'après l'avoir recueillie sur un filtre de papier gris, on la frotte avec une baguette de verre. Si l'on sursature la liqueur filtrée au moyen d'un acide, il s'y forme un précipité noir de sulfure de mercure.

Le *sulfide hydrique*, dissous dans l'eau ou gazeux, détermine sur-le-champ un précipité noir de sulfure mercureux, dans les dissolutions mercureuses neutres. La formation de ce précipité a lieu même quand on emploie beaucoup moins de gaz sulfide hydrique qu'il n'en faut pour décomposer complètement le sel mercureux.

Une baguette de *zinc métallique* précipite le mercure, à l'état métallique, sous la forme d'une pellicule grise, qui est un amalgame de zinc et de mercure.

Les dissolutions mercureuses peuvent encore être reconnues avec le secours des réactifs suivans :

L'*acide hydrochlorique* et les dissolutions des *chlorures métalliques* produisent, même lorsqu'on les verse en aussi petite quantité que possible dans les dissolutions mercureuses, un précipité blanc de chlorure mercureux, qui est

insoluble dans les acides simples, et que l'ammoniaque convertit en un précipité noir.

Une dissolution d'*iodure potassique* en détermine un jaune verdâtre d'iodure mercureux, qui noircit quand on ajoute davantage de réactif, dans un excès duquel il se dissout.

Une dissolution de *chromate potassique* en donne un rouge de chromate mercureux.

Une goutte d'une dissolution mercureuse qu'on laisse tomber sur du *cuivre* poli, et qu'on frotte quelque temps après avec du papier, laisse sur le métal une tache comme argentée, qui disparaît par la chaleur rouge.

Les sels mercureux solubles dans l'eau se volatilisent par l'action de la chaleur rouge, qui les décompose.

Les dissolutions des sels mercureux rougissent le papier de tournesol.

Les sels mercureux insolubles dans l'eau sont, pour la plupart, dissous par l'acide nitrique étendu. L'acide hydrochlorique détermine également, dans ces dissolutions acides, un précipité blanc, que l'ammoniaque ne dissout point, mais noircit.

Lorsqu'on mêle des sels mercureux avec de la soude sèche, dans un tube de verre scellé à l'une de ses extrémités, et qu'on les fait rougir au *chalumeau*, le mercure se sublime sous la forme d'un enduit gris, dans lequel des globules mercuriels bien visibles se forment pour peu qu'on y touche avec une baguette de verre. (*Berzélius* : sur l'emploi du chalumeau, p. 148 et 177.)

—

Les sels mercureux sont très-aisés à reconnaître, dans leurs dissolutions, par la manière dont ils se comportent avec l'acide hydrochlorique, le précipité que ce réactif y détermine étant insoluble dans les acides étendus et noirci par l'ammoniaque, ce qui le distingue de celui auquel l'acide hydrochlorique donne naissance dans les dissolutions argentiques. Par la voie sèche, il est très-facile de constater la présence du mercure par l'apparition de globules mercuriels.

—

2° Oxide mercurique.

L'oxide mercurique pur est ordinairement cristallin, et alors il a une couleur rouge de brique ; il devient jaunâtre quand on le réduit en poudre très-fine. A une faible chaleur, il noircit, mais il reprend sa couleur rouge briquetée par le refroidissement. Une chaleur plus forte le décompose en gaz oxigène et en mercure métallique. Lorsqu'il est mêlé avec du suroxide plombeux, et qu'on le chauffe dans un petit tube de verre scellé à l'une de ses extrémités, jusqu'à ce que l'oxide mercurique soit complètement décomposé, il reste de l'oxide plombique fondu. Si, au contraire, l'oxide mercurique se trouve mêlé avec de la brique pilée, cette dernière reste sans éprouver de changement, lorsqu'on fait chauffer le mélange. L'oxide mercurique est très-soluble dans les acides.

Une dissolution de *potasse* détermine, dans les dissolutions mercuriques, un précipité jaune d'hydrate mercurique, qui est insoluble dans un excès du réactif. Lorsqu'on verse trop peu de potasse dans la liqueur, le précipité a une teinte qui se rapproche davantage du rouge-brun. Si la dissolution mercurique contient du chlorure ammonique, la potasse y fait naître un précipité blanc qui est composé de la même manière que celui produit par l'ammoniaque dans des dissolutions d'oxide ou de chlorure mercurique. Si elle contient une très-grande quantité d'acide libre, ce réactif y produit un précipité blanchâtre.

L'*ammoniaque* donne lieu à un précipité blanc, qui est insoluble dans un excès d'alcali volatil. Il consiste en une combinaison d'oxide mercurique avec un sel d'ammoniaque formé par l'acide dans lequel l'oxide mercureux était dissous. Le précipité produit par l'ammoniaque dans des dissolutions de chlorure mercurique est composé d'oxide mercurique et de chlorure ammonique.

Une dissolution de *carbonate potassique* en détermine une rouge-brun, qui est insoluble dans un excès de carbonate potassique et qui ne change pas de couleur par cet excès du réactif. Il consiste en un sous-sel mercurique. Le précipité que produit une dissolution de carbonate potassique dans celle du chlorure mercurique, résulte d'une combinaison d'oxide mercurique avec du chlorure mercurique. Si la dissolution mercurique contient du chlorure ammonique, celle de carbonate potassique y produit un précipité blanc, qui a la même composition que celui opéré par l'ammoniaque dans les dissolutions mercuriques.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* donne, avec dégagement de gaz acide carbonique, un précipité brun-rouge, dans celles du sulfate et du nitrate mercuriques. Une dissolution de chlorure mercurique n'est point troublée de prime abord par celle du bicarbonate potassique ; mais, au bout de quelque temps, il s'y dépose un précipité rouge-brun foncé.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* produit dans les dissolutions mercuriques un précipité blanc semblable, par sa composition, à celui que l'ammoniaque fait naître dans ces dissolutions.

Une dissolution de *phosphate sodique* en donne un blanc de phosphate mercurique dans celles du sulfate et du nitrate mercuriques, mais ne trouble que très-légèrement celle du chlorure mercurique.

Une dissolution d'*acide oxalique* produit un précipité blanc d'oxalate mercurique dans celles du nitrate et du sulfate mercuriques, mais n'en détermine aucun dans celle du chlorure mercurique.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* donne, dans les dissolutions mercuriques, un précipité blanc, qui, par l'effet d'un long repos, prend une teinte bleue, due à ce qu'il se forme du bleu de Prusse. La liqueur tient du cyanure mercurique en dissolution.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* produit un précipité jaune dans celles du nitrate et du sulfate mercuriques, mais n'en donne point dans celle du chlorure mercurique.

Le *sulfhydrate ammonique*, versé en petite quantité dans les dissolutions mercuriques, y produit un précipité noir de sulfure mercurique, qui devient parfaitement blanc lorsqu'on l'agite avec le sel mercurique dissous que le réactif n'a pu décomposer, et qui reste fort long-temps en suspension dans la liqueur. Ce précipité blanc est une combinaison de sulfure mercurique avec le sel mercurique contenu dans la dissolution. Si l'on ajoute peu à peu une nouvelle quantité de sulfhydrate ammonique, la couleur du précipité devient un mélange de blanc et de noir. Les différens mélanges de la combinaison citée avec du sulfure mercurique, donnent lieu à des précipités, qui peuvent même paraître rouges-bruns au commencement. Quand on a mis un excès de réactif le précipité est tout noir et ne consiste alors qu'en sulfure mercurique absolument insoluble à froid dans ce dernier, après la décomposition complète de la combinaison désignée au moyen du sulfhydrate ammonique. Il n'est pas soluble non plus dans l'ammoniaque, mais une dissolution de potasse le dissout complétement. Il se précipite de cette dernière dissolution quand on la sursature avec un acide.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* se comporte de même avec les dissolutions mercuriques acides et neutres; cependant les phénomènes sont alors plus faciles à observer que quand on opère avec du sulfhydrate ammonique.

Le *zinc métallique* produit le même effet dans les dissolutions mercuriques que dans les dissolutions mercureuses.

Les dissolutions mercuriques peuvent encore être reconnues à l'aide des réactifs suivans :

Une dissolution d'*iodure potassique* y produit un précipité rouge de cinabre consistant en iodure mercurique, qui est soluble dans un excès du réactif, ainsi que dans un excès de la dissolution mercurique et dans l'acide hydrochlorique.

Une dissolution de *chromate potassique* détermine un précipité jaune rouge de chromate mercurique, dans les dissolutions mercuriques qui ne sont pas trop étendues.

Les dissolutions mercuriques se comportent à l'égard du cuivre métallique, de même que les dissolutions mercureuses.

Les sels mercuriques solubles dans l'eau se volatilisent, comme les sels mercureux, quand on les fait rougir au feu.

Les dissolutions des sels mercuriques neutres rougissent le papier de tournesol.

Les sels mercuriques insolubles dans l'eau sont presque tous solubles dans les acides. La meilleure manière de constater la présence de l'oxide mercurique dans cette dissolution acide, est d'y ajouter peu à peu une solution aqueuse de sulfide hydrique. S'il reste encore de l'oxide mercurique non décomposé dans la liqueur, ce réactif y produit, par l'agitation, un précipité blanc qui demeure long-temps en suspension, et qui, par un excès de sulfide hydrique liquide, se convertit en un précipité noir et pesant.

Les sels mercuriques se réduisent aisément, comme les sels mercureux, quand on les traite au chalumeau, après les avoir mêlés avec de la soude.

—

Les sels mercuriques sont reconnaissables à la réaction qu'ils produisent avec le sulfhydrate ammonique, ou mieux encore, parce que ce sel est trop concentré, à la manière dont ils se comportent avec la dissolution du sulfide hydrique. Par la voie sèche, l'apparition des globules de mercure y décèle très-aisément l'existence de ce métal.

—

La présence de *substances organiques* qui ne sont pas susceptibles de se volatiliser sans éprouver de décomposition, change beaucoup, même lorsque la liqueur n'est pas du tout colorée par elles, la manière dont les dissolutions de l'oxide mercurique et celle du chloride mercurique se comportent avec les réactifs qui viennent d'être passés en revue. Si l'on ajoute, par exemple, du sucre ou des acides organiques non volatils à une dissolution mercurique, une dissolution de potasse qu'on y verse ensuite en excès n'y produit pas sur-le-champ de précipité, lorsque la liqueur est concentrée, il s'en forme alors un jaune sale. Mais, dans l'un et l'autre cas, il se dépose au bout d'un certain laps de temps un sédiment noir et pesant, qui contient beaucoup de mercure métallique. L'apparition de ce précipité noir est déterminée de suite par l'ébullition. Les mêmes phénomènes s'observent quand, au lieu de potasse, on prend une dissolution de carbonate sodique ou de carbonate potassique. Sans l'addition d'un alcali, la réduction du mercure ne s'effectuerait pas. L'ammoniaque ne fait naître, dans ces dissolutions mercuriques, qu'un précipité blanc, qui conserve cette couleur avec le temps, et qui ne noircit qu'en partie par l'ébullition.

Lorsque les dissolutions mercuriques doivent une couleur très-foncée à des substances organiques, par exemple lorsqu'elles contiennent du vin rouge, les dissolutions de potasse y produisent sur-le-champ des précipités diversement colorés, qui, par le repos, ou plus rapidement encore par l'ébullition, deviennent noirs, et con-

deviennent alors du mercure métallique. Du vin blanc qui tient beaucoup de chlorure mercurique en dissolution, est coloré en brun-rouge par la dissolution de potasse, sans qu'il se manifeste sur-le-champ de précipité ; ce n'est qu'après un laps de temps assez long, ou, plus rapidement encore, par l'ébullition, qu'on voit paraître un précipité brun rouge sale, et enfin un précipité gris.

Quand on verse du sulfhydrate ammonique ou de la dissolution de sulfide hydrique en excès dans des dissolutions mercuriques chargées d'une grande quantité de substances organiques, il se forme bien un précipité de sulfure noir de mercure, mais on a ordinairement de la peine à remarquer ce précipité dans les liquides chargés en couleur. Pour se convaincre pleinement de la présence du mercure, il faut recueillir le précipité de sulfure sur un filtre, le faire sécher, le mêler avec de la soude, et le réduire en métal dans un petit tube de verre scellé à l'une de ses extrémités. Mais comme le sulfure de mercure peut rester long-temps en suspension dans la liqueur, lorsque celle-ci contient certaines substances organiques, et qu'alors il est difficile, souvent même impossible de le recueillir sur un filtre, on ne doit alors se servir que du gaz sulfide hydrique pour opérer la précipitation, lorsque la quantité de mercure dissous est très-considérable. Le moyen le plus sûr pour découvrir une petite quantité de mercure dans de pareilles liqueurs, consiste à y plonger une feuille de cuivre poli. La liqueur doit être neutre, ou n'être pas trop acide ; mais le mercure peut aussi être précipité d'un liquide alcalin par le cuivre. Du reste, peu importe que la dissolution soit très-chargée en couleur, et qu'elle contienne des substances organiques de telle ou telle nature. Quelque faibles que soient les traces de mercure qui s'y trouvent dissoutes, le cuivre se couvre au bout de quelque temps d'un enduit gris, qui, lorsqu'on le frotte avec du papier, communique à la surface du métal un brillant argentin qu'une légère chaleur dissipe bientôt. Lorsque la quantité de mercure tenue en dissolution est extrêmement peu considérable, l'argentation apparente du cuivre est elle-même moins prononcée, car la couleur du cuivre perce au travers. Dans ce cas, il faut faire reparaître la couleur du cuivre sur quelques points par l'action de la chaleur, ce qui donne plus d'intensité à la teinte argentine de ceux qui n'ont point été chauffés.

Les moindres traces d'un sel de mercure dissous se découvrent dans une liqueur d'après *James Smithson* (Annales de chimie et de physique, T. XLI, pag. 92), par la méthode suivante. On entoure d'une bande mince d'étain une feuille d'or pur ou un fil d'or tourné en spirale, et on l'enfonce dans la liqueur à explorer qu'on a acidulée d'acide hydrochlorique. Après quelque temps, par exemple après plusieurs heures, si les quantités de mercure dissous sont extrêmement petites, ce corps s'est précipité sur l'or, ce qui en dénote la présence. L'on n'a plus, après cela, qu'à échauffer l'or pour se convaincre entièrement de la présence du mercure par sa volatilisation ; par ce moyen l'or recouvre sa couleur jaune primitive.

Quoique cette méthode décèle des quantités de mercure extrêmement petites, suivant Orfila elle ne laisse pas que de donner lieu à des objections. En effet, avec le temps un peu d'étain peut se dissoudre pour se revivifier ensuite et communiquer à l'or, même en l'absence du mercure, une couleur blanche, que la caléfaction peut quelquefois dissiper de nouveau. Au lieu d'échauffer l'or, il faut donc le mettre en digestion avec un peu d'acide hydrochlorique concentré. Si la couleur blanche de l'or était due à l'étain réduit, celui-ci se dissout dans l'acide ; si au contraire le mercure avait produit cette couleur, l'acide ne l'efface point. Dans ce cas on retire l'or de l'acide, on l'enferme dans un tube de verre étroit, scellé par un bout, et on l'échauffe ; par cette opération un sublimé distinct de mercure se manifeste, tandis que l'or reprend sa couleur jaune.

On peut employer avec avantage cette méthode de réduction lorsque la liqueur d'essai est très-chargée en couleur, et tient beaucoup de substances organiques en dissolution.

Lorsque de l'oxide mercurique se trouve contenu dans des substances organiques solides ou en bouillie qui sont insolubles dans l'eau, il faut essayer si l'on ne parviendra point à les dissoudre par l'ammoniaque. Ainsi, par exemple, les dissolutions de l'oxide mercurique et celle du chlorure mercurique donnent, avec les dissolutions d'albumine, un précipité qui est insoluble dans l'eau, mais qui se dissout très-aisément dans l'ammoniaque, de même que dans une dissolution de potasse. Le sulfhydrate ammonique, versé dans cette liqueur ammoniacale, en précipite bien le mercure à l'état de sulfure ; mais celui-ci reste très-long temps en suspension, et l'on ne peut presque point parvenir à le séparer, afin de le faire sécher et de le soumettre à l'action du chalumeau pour essayer s'il contient du mercure. Il vaut donc beaucoup mieux plonger dans la dissolution ammoniacale une feuille de cuivre poli, qui en sépare le mercure à l'état métallique, tout comme elle ferait dans une dissolution neutre ou peu acide, et qui s'en couvre à la surface, de manière à offrir un enduit gris, qui prend le brillant de l'argent quand on le frotte avec du papier. On peut de cette manière découvrir des traces même très-faibles de mercure dans la dissolution alcaline. C'est peut-être aussi la meilleure méthode qu'on puisse employer pour constater la présence du mercure dans du sang avec lequel une certaine quantité de ce métal aurait été mêlée, puisque tous les principes constituants du sang sont solubles dans un excès d'ammoniaque.

Il ne faut pas, dans ces expériences, se servir

d'une dissolution de potasse en place d'ammoniaque. La présence du mercure dans une dissolution de potasse, même lorsque la liqueur est parfaitement claire, ne saurait être reconnue à l'aide du sulfhydrate ammonique, parce que le sulfure de mercure qui résulte de la réaction reste dissous quand il y a assez de potasse. Une feuille de cuivre plongée dans une semblable dissolution, en précipite également le mercure, mais moins bien que d'une liqueur ammoniacale.

Lorsque la substance organique qui contient du mercure n'est soluble ni dans l'eau ni dans l'ammoniaque, on a coutume de la mettre en digestion avec de l'acide nitrique, afin de découvrir la présence du mercure dans la dissolution nitrique. Mais cette méthode entraîne souvent des inconvéniens, surtout lorsque la substance organique est fort abondante et le mercure qu'elle contient en très-petite quantité. Il vaut donc mieux, en pareil cas, recourir à la suivante : on mêle la substance sèche avec environ le tiers ou le quart de son poids de carbonate sodique ou de carbonate potassique, et l'on introduit le mélange dans une cornue, qui ne doit en être remplie qu'à peu près jusqu'au quart de son contenu; on verse alors assez d'eau dessus pour pouvoir le réduire en bouillie en secouant la cornue. Lorsqu'il s'agit de rechercher si une substance en bouillie contient du mercure, on la mêle avec du carbonate alcalin, et on la fait ensuite sécher à une douce chaleur, afin de pouvoir faire entrer la masse sèche dans la cornue; on fait communiquer le col de cette cornue avec un récipient, par le moyen d'un bouchon de liége percé, qui n'interdise pas tout accès à l'air, et on chauffe peu à peu la cornue jusqu'à ce que son fond devienne rouge. La meilleure manière de chauffer le mélange, quand, la substance qu'on se propose d'examiner étant peu abondante, on peut faire l'expérience dans une petite cornue, consiste à se servir d'une lampe à esprit de vin à double courant d'air; si l'on opère sur des quantités plus considérables, on est naturellement obligé d'avoir recours au feu de charbon. La masse se boursoufle ordinairement beaucoup, et l'on est par conséquent obligé de veiller à ce qu'elle ne déborde pas. Après le refroidissement, on coupe le col de la cornue immédiatement auprès de sa voûte, et on le fend également dans le sens de sa longueur. L'intérieur en est couvert d'une huile empyreumatique brune et visqueuse. A environ un pouce de la voûte de la cornue, on découvre des globules de mercure. Le meilleur moyen de les reconnaître consiste à frotter avec le doigt l'endroit où l'on croit en apercevoir; il est alors facile de les distinguer sur le doigt, soit à la vue simple, soit, mieux encore, avec le secours de la loupe. Cette précaution est nécessaire, parce que, quand on manque de pratique, on pourrait prendre pour des globules de mercure de petites bulles d'air enfermées dans l'huile empyreumatique. Si la matière organique ne contenait que de très-petites quantités de mercure, on trouve tout le métal dans le col de la cornue, et il n'y en a point dans l'huile empyreumatique que renferme le récipient. Lorsqu'on n'est pas parvenu ainsi à trouver du mercure, on pourrait faire digérer dans de l'acide nitrique l'huile du récipient et les morceaux du col de la cornue, et aller ensuite à la recherche du métal dans la dissolution nitrique. Cependant lorsqu'on a procédé avec beaucoup de circonspection, et qu'il ne s'est pas trouvé de globules mercuriels dans le col de la cornue, il est bien rare qu'on puisse découvrir la moindre trace de ce métal dans la dissolution nitrique.

27. OXIDES DU PLATINE.

1°. Oxide platineux.

L'oxide platineux est noir. Le chlorure platineux, qui y correspond, est brun foncé. Ce dernier est insoluble dans l'eau, mais soluble dans une dissolution de chlorure platinique et dans l'acide hydrochlorique. Le chlorure platineux se change en chlorure platinique lorsqu'on l'échauffe avec de l'eau régale. La dissolution du chlorure platineux dans l'acide hydrochlorique se comporte comme celles de l'oxide platineux dans les acides.

Une dissolution de *potasse*, qu'on verse en excès dans ces dissolutions, n'y produit pas de précipité. Cependant si la liqueur contient un peu de chlorure platinique, il se forme un précipité jaune, peu considérable, de chlorure platinico-potassique.

L'*ammoniaque*, mise en excès dans une dissolution de chlorure platineux, détermine un précipité vert et cristallin de chlorure platinoso-ammonique; la liqueur qui surnage est limpide comme de l'eau.

Une dissolution de *carbonate potassique* fait naître, dans les dissolutions de chlorure platineux, un précipité brunâtre, qui ne se dépose qu'au bout de quelque temps. La liqueur qui surnage reste colorée en rouge brun, et par l'effet d'un long repos elle noircit beaucoup à partir de la surface.

Une dissolution de *carbonate sodique* se comporte comme une dissolution de carbonate potassique.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* ne produit pas de précipité dans celle du chlorure platineux.

Une dissolution de *phosphate sodique* n'en détermine pas non plus, même après qu'on a neutralisé l'acide hydrochlorique libre par de la potasse.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne fait point naître de précipité dans les dissolutions de chlorure platineux.

Les dissolutions de *cyanure ferreux potassique* et de *cyanure ferrico-potassique* n'en produisent pas non plus.

Une dissolution de *chlorure mercurique* n'en donne également point.

Une dissolution de *nitrate mercureux* en produit un noir.

Une dissolution de *sulfate ferreux* ne donne pas de précipité dans celle du chlorure platineux.

Le *chlorure stanneux* colore la dissolution de chlorure platineux en rouge-brun, sans faire naître de précipité.

Une dissolution d'*iodure potassique* communique d'abord une teinte de rouge-brun foncé à la dissolution de chlorure platineux, mais au bout de quelque temps il se produit un précipité noir, ayant l'éclat métallique, et la liqueur se décolore.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* brunit les dissolutions neutres et acides de chlorure platineux; cependant au bout de quelque temps ces deux réactifs y déterminent un précipité noir de sulfure de platine.

Le *sulfhydrate ammonique* produit, dans la dissolution de chlorure platineux, après qu'elle a été saturée par la potasse, un précipité brun noir de sulfure de platine, qui est soluble dans un assez grand excès du réactif. La dissolution a une couleur brune rouge foncée.

—

Les dissolutions de chlorure platineux sont surtout faciles à reconnaître au précipité vert que l'ammoniaque y fait naître. Quand on les chauffe avec de l'eau régale, le chlorure platineux se convertit en chlorure platinique, dont les moyens qui seront indiqués plus loin dénotent aisément l'existence.

—

Lorsque des *substances organiques* non volatiles se trouvent dans la dissolution de chlorure platineux, celle-ci n'éprouve d'abord aucun changement de la part du carbonate potassique ou sodique qu'on y verse, mais au bout de quelque temps elle se colore en noir. La manifestation du précipité vert caractéristique, lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans la dissolution de chlorure platineux, n'est point empêchée par la présence de substances organiques non volatiles.

—

2°. OXIDE PLATINIQUE.

L'oxide platinique ne se présente probablement jamais à l'état de pureté dans les recherches analytiques. L'hydrate platinique constitue une poudre jaune, qui, lorsqu'on la chauffe, devient d'un brun foncé ou presque noir, et abandonne de l'eau. A une chaleur plus forte encore, il dégage du gaz oxigène, et se réduit en platine métallique. Le chlorure platinique qui correspond à l'oxide platinique forme une masse saline d'un rouge brun foncé, laquelle se convertit en chlorure platineux quand on la chauffe à peu près jusqu'au degré de fusion du plomb, et en platine métallique, lorsqu'on pousse plus loin la chaleur: dans les deux cas, du chlore gazeux se dégage. Lorsqu'on n'échauffe pas le chlorure platinique assez pour qu'il se convertisse entièrement en chlorure platineux, il se dissout d'une manière complète dans l'eau, à laquelle il communique une teinte brune tellement foncée, que la dissolution paraît opaque. Suivant Magnus, cette liqueur est une dissolution de chlorure platineux dans du chlorure platinique.

Le chlorure platinique est soluble dans l'eau, qu'il colore en brun foncé. Il l'est aussi dans l'alcool. Sa dissolution dans l'eau se comporte avec les réactifs de même que la dissolution du platine dans l'eau régale, qui contient du chlorure platinique.

Une dissolution de *potasse* y produit un précipité jaune de chlorure platinico-potassique, surtout lorsqu'on ajoute un peu d'acide hydrochlorique, pour convertir la potasse en chlorure potassique. Le précipité n'est pas sensiblement soluble dans les acides libres, mais il se dissout, à l'aide de la chaleur, dans un excès de potasse, et ne se sépare pas de la liqueur par le refroidissement, il reparaît lorsqu'on sursature cette dernière avec de l'acide hydrochlorique.

L'*ammoniaque* détermine, dans les dissolutions de chlorure platinique, surtout lorsqu'on ajoute un peu d'acide hydrochlorique, pour convertir l'ammoniaque en chlorure ammonique, un précipité jaune, semblable à celui que les dissolutions de potasse font naître, et qui ne se dissout pas dans les acides libres. Il consiste en une combinaison de chlorure platinique et de chlorure ammonique. Il est soluble à chaud dans un excès d'ammoniaque, l'acide hydrochlorique dont on sursature cette dissolution, y occasionne un précipité blanc.

Une dissolution de *carbonate potassique* donne, dans les dissolutions platiniques, surtout lorsqu'on ajoute un peu d'acide hydrochlorique, pour convertir la potasse en chlorure potassique, un précipité jaune de chlorure platinico-potassique, qui ne se dissout ni dans un excès du réactif, ni par l'action de la chaleur.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* se comporte de même.

Une dissolution de *carbonate sodique* ne produit pas de précipité.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte comme celle de carbonate potassique. Le précipité jaune qui se forme consiste en une combinaison de chlorure platinique et de chlorure ammonique.

Une dissolution de *phosphate sodique* ne donne pas de précipité.

Une dissolution d'*acide oxalique* n'en produit pas non plus.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* en occasione un de chlorure platinico-potassique, tandis que la liqueur prend une couleur un peu plus foncée.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* se comporte comme la précédente.

Une dissolution de *cyanure mercurique* ne produit pas de précipité.

Une dissolution de *nitrate mercureux* en détermine un abondant, jaune-rougeâtre.

Une dissolution de *sulfate ferreux* ne fait pas naître de précipité.

Le *chlorure stanneux* colore les dissolutions du chlorure platinique en brun-rouge foncé, sans y produire de précipité.

Une dissolution d'*iodure potassique* leur communique également une couleur brune-rouge foncée, et détermine un précipité brun, d'une teinte plus claire. Quand on chauffe la liqueur, le verre se couvre d'un enduit métallique.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* ne fait d'abord que brunir les dissolutions acides et neutres de chlorure platinique : au bout de quelque temps il se forme un précipité brun de sulfure de platine, qui, lorsqu'il s'est réuni au fond du vase, paraît noir.

Le *sulfhydrate ammonique* produit, dans les dissolutions de chlorure platinique, un précipité brun noir de sulfure de platine, qui est soluble dans un assez grand excès du réactif. La dissolution a une couleur brune rouge foncée.

Une baguette de *zinc métallique* précipite le platine de ses dissolutions, à l'état métallique, sous la forme d'une poudre noire.

Les combinaisons de l'oxide et du chlorure platiniques se décomposent quand on les fait rougir au feu : elles laissent du platine métallique, tandis que l'acide, s'il est volatil, et l'oxygène ou le chlore, se dégagent à l'état de gaz. Si les combinaisons du chlorure platinique contiennent un chlorure métallique qui ne soit ni volatil ni susceptible d'être décomposé par la chaleur, celui-ci, après la calcination, reste mêlé avec du platine réduit en particules très-fines.

Les dissolutions des combinaisons d'oxide platinique rougissent le papier de tournesol, mais celles des combinaisons du chlorure platinique n'altèrent pas la couleur du papier de tournesol bleu.

Pour constater la présence du platine dans celles de ses combinaisons que l'eau ne dissout point, il faut réduire l'oxide ou le chlorure platinique en platine métallique par la calcination, on dissout alors ce dernier dans de l'eau régale, et les réactifs qui viennent d'être passés en revue décèlent aisément la présence du platine dans la dissolution.

Les combinaisons du platine se réduisent à la flamme du *chalumeau*, et ne communiquent aucune couleur aux flux.

—

Les combinaisons de l'oxide et du chlorure platiniques sont très-faciles à reconnaître dans leurs dissolutions, et à distinguer de toute autre substance, par la manière dont elles se comportent avec la potasse et avec l'ammoniaque. Lorsque la dissolution du platine est acide, il suffit d'ajouter de la potasse pure, du carbonate potassique, ou de l'ammoniaque, pour obtenir le précipité jaune : quand elle est neutre, il faut ou y verser une dissolution soit de chlorure potassique, soit de chlorure ammonique, ou, si l'on emploie les carbonates alcalins, ajouter un peu d'acide hydrochlorique à la liqueur, afin de la rendre acide.

—

La présence de matières organiques non volatiles, lorsqu'elles ne sont pas trop abondantes, dans la dissolution de platine, n'empêche pas cette dernière de donner un précipité jaune par la potasse, mais s'il y a trop de substances organiques, la liqueur dans laquelle on a versé de la potasse devient toute noire par l'effet d'un repos prolongé, et alors on a de la peine à remarquer la production du chlorure platinico-potassique. Lorsqu'une dissolution d'une combinaison de chlorure platinique qui contient de l'alcool a été tenue pendant long-temps en digestion à une douce chaleur, sous l'influence de laquelle l'alcool s'est presque entièrement dissipé, la liqueur purement aqueuse qui reste donne, par l'addition d'une dissolution de cyanure mercurique, un volumineux précipité blanc, sinon sur-le-champ, du moins au bout de quelque temps, et ce précipité devient encore plus considérable par un long repos. Comme les dissolutions de platine qui ne contiennent point de substances organiques ne donnent pas de précipité par le cyanure mercurique, le platine pourrait être confondu dans ce cas avec du palladium. Mais si, après avoir séché le précipité, on le fait rougir, il se convertit en platine métallique qui, dissous dans de l'eau régale, peut aisément être reconnu à l'aide des réactifs.

26. OXIDES DU PALLADIUM.

1°. Oxide palladeux.

L'hydrate palladeux est jaune-brun. Quand on le chauffe, il perd son eau, et devient noir. Le chlorure palladeux se forme quand on dissout du palladium dans de l'eau régale. La dissolution est d'un brun-rouge, et, sous le rapport de la couleur, elle a de la ressemblance avec celle du chlorure platinique. La dissolution du chlorure palladeux, à moins qu'elle ne contienne en même temps un peu de chlorure palladique, se comporte avec les réactifs comme celles des sels palladeux.

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions palladeuses, un précipité abondant et jaune-brun d'un sous-sel palladeux, qui est soluble dans un excès de potasse.

L'*ammoniaque* en détermine un jaune-brun d'un sous-sel palladeux, qui se dissout dans un excès du réactif. La dissolution a une couleur jaunâtre, mais devient tout-à-fait incolore après

quelque temps. Si la dissolution palladeuse proposée contenait de l'oxide cuivrique, celle opérée par l'ammoniaque est ordinairement bleuâtre.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine dans les dissolutions palladeuses un précipité brunâtre, d'hydrate palladeux, qui se dissout dans un excès du réactif; mais si l'on fait bouillir le tout, la liqueur prend une couleur foncée et dépose un sédiment brun.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* donne dans les dissolutions palladeuses un précipité brunâtre, soluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *carbonate sodique* fait naître dans les dissolutions palladeuses un précipité brun, d'hydrate palladeux, qui se dissout en petite quantité dans un excès du réactif. Si l'on ajoute de l'acide hydrochlorique, pour dissoudre le précipité, l'addition d'un excès de carbonate sodique dissous n'occasione aucun précipité dans cette dissolution, mais si l'on fait ensuite bouillir le tout, la liqueur prend une couleur foncée et dépose à la fin un sédiment brun.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* décolore la dissolution palladeuse, mais n'y produit pas de précipité.

Une dissolution de *phosphate sodique* fait naître un précipité brun dans les dissolutions palladeuses.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne détermine pas de précipité.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* ne produit d'abord aucun changement, mais, au bout d'un temps très-long, il se forme une espèce de gelée épaisse et ferme, de couleur verdâtre.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne détermine pas non plus de changement sur-le-champ, mais au bout d'un long laps de temps, il se forme cependant une gelée.

Une dissolution de *cyanure mercurique* produit un précipité gélatineux, blanc jaunâtre, qui, par le repos, devient presque tout blanc. Ce précipité est soluble dans un grand excès d'acide hydrochlorique. Lorsque la dissolution palladeuse est un peu acide, le précipité déterminé par le cyanure mercurique ne paraît qu'au bout d'un long espace de temps.

Une dissolution de *nitrate mercureux* fait naître un précipité noir verdâtre.

Une dissolution de *sulfate ferreux* ne produit pas de précipité.

Le *chlorure stanneux* occasione un précipité brun foncé.

Une dissolution d'*iodure potassique* en détermine un noir, tandis que la liqueur prend une couleur foncée.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* produit un précipité noir de sulfure de palladium, dans les dissolutions palladeuses neutres ou acides.

Le *sulfhydrate ammonique* en donne un noir de sulfure de palladium, qui est insoluble dans un excès du réactif.

Une baguette de *zinc métallique* précipite le palladium de ses dissolutions, à l'état métallique, sous la forme d'une poudre noire.

La plupart des combinaisons du palladium se décomposent, quand on les fait rougir, de la même manière que celles du platine.

Comme les combinaisons du palladium insolubles dans l'eau subissent aussi le même genre de décomposition, il est facile d'y reconnaître la présence du palladium en examinant le métal réduit par la calcination de la manière qui sera indiquée plus bas dans cette division de l'ouvrage, quand il sera question de la tenue des corps simples à l'égard de leurs ménstrues, ou bien en faisant dissoudre ce métal dans de l'eau régale ou dans de l'acide nitrique, et soumettant ensuite la dissolution à l'épreuve des réactifs.

—

La meilleure méthode pour reconnaître le palladium dans ses dissolutions est d'avoir égard à sa manière de se comporter avec une dissolution de cyanure mercurique. C'est par là surtout qu'on distingue sa dissolution de celle du chlorure platinique, à laquelle elle ressemble beaucoup sous le rapport de la couleur. Cependant il faut observer qu'en certaines circonstances la dissolution de chlorure platinique peut également être précipitée par celle du cyanure mercurique (p. 43). Au reste, une dissolution palladeuse est déjà suffisamment distinguée d'une dissolution d'oxide ou de chlorure platinique par ses réactions avec les dissolutions de potasse et de carbonate potassique.

—

La présence de *substances organiques* non volatiles empêche la potasse, mais non le cyanure mercurique, de précipiter l'oxide palladeux de ses dissolutions.

—

2°. Oxide palladique.

Cet oxide est encore presque inconnu, et son existence n'a été démontrée que par les recherches toutes récentes de *Berzélius*. Le chlorure palladique, qui lui correspond, est contenu en petite quantité dans les dissolutions du palladium par l'eau régale, mais lorsqu'on a fait chauffer ces dissolutions pendant long-temps, il n'en reste ordinairement plus aucune trace. Il forme avec le chlorure potassique et le chlorure ammonique des combinaisons qui, de même que les combinaisons correspondantes du chlorure platinique, sont très-peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, et qui ont une couleur rouge de cinabre, ou rouge-brune. Lorsqu'on fait chauffer une dissolution de chlorure palladique, il se dégage du gaz chlore, et il se forme du chlorure palladeux. C'est un caractère

à l'aide duquel on le distingue aisément des dissolutions du chlorure platinique et du chlorure iridique, qui lui ressemblent sous le rapport de la couleur.

29. OXIDES DU RHODIUM.

1°. Oxide rhodeux.

L'oxide et le chlorure rhodeux sont encore presque inconnus à l'état de pureté. *Berzélius* ne les a guère trouvés tous deux que combinés avec l'oxide et le chlorure rhodiques.

—

2°. Oxide rhodique.

L'oxide *rhodique* est noir, et l'hydrate rhodique, qui retient son eau avec opiniâtreté et ne la perd que par une calcination prolongée, a une couleur brune. L'oxide rhodique se forme quand on fait dissoudre dans de l'eau régale, mêlé avec du platine, le rhodium qui seul est insoluble dans ce réactif. Il se produit également lorsqu'on mêle du rhodium en poudre avec de la potasse et un peu de nitre, et qu'on chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il commence à rougir. Enfin il prend naissance toutes les fois qu'on calcine long-temps du rhodium à l'air, cependant alors il contient de l'oxide rhodeux. L'oxide rhodique se réduit quand on le chauffe avec des corps qui contiennent du charbon, ou quand on le traite par le gaz hydrogène. La calcination le rend insoluble dans les acides; cependant il peut redevenir soluble pourvu qu'on le fasse fondre avec du bisulfate potassique, dans un creuset en platine, et qu'ensuite on traite par l'eau la masse fondue, qui est rougeâtre, mais qui paraît jaune après le refroidissement complet. La dissolution a une couleur jaune. Le rhodium métallique peut aussi être dissous de cette manière. *Fischer* prétend qu'il est susceptible également de se dissoudre lorsqu'on le fait fondre avec des surphosphates ou avec de l'acide phosphorique.

Le chlorure rhodique forme, avec les chlorures des métaux alcalins, des combinaisons roses, qui sont solubles dans l'eau et donnent des dissolutions roses. Lorsqu'on fait dissoudre de l'hydrate rhodique dans de l'acide hydrochlorique, la dissolution a une couleur jaune; elle ne rougit que quand on la fait bouillir, ou qu'on l'évapore jusqu'à siccité. La dissolution de l'hydrate rhodique dans l'acide sulfurique est également jaune. Cependant lorsqu'on y ajoute de l'acide hydrochlorique, et qu'on évapore le tout, la liqueur prend une teinte plus rouge, la masse évaporée jusqu'à siccité est rosée, et donne, en se dissolvant dans l'eau, une liqueur rose, qui ne jaunit point, quelque quantité d'eau qu'on y ajoute.

Les dissolutions des sels ou du chlorure rhodiques se comportent de la manière suivante avec les réactifs :

Une dissolution de *potasse* n'y produit pas de précipité, cependant il s'y forme par l'ébullition une sorte de gelée d'un brun jaune, formée d'hydrate rhodique.

L'*ammoniaque* y détermine, au bout de quelque temps, un précipité de rhodate ammoniacal, qui est complétement soluble dans l'acide hydrochlorique étendu; la dissolution a une couleur jaune.

Une dissolution de *carbonate potassique* ne donne pas d'abord de précipité; cependant, au bout de quelque temps, il s'en forme un jaunâtre d'hydrate rhodique.

Une dissolution de *carbonate sodique* se comporte de la même manière.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* ne détermine pas sur-le-champ de précipité, mais, au bout d'un laps de temps très-long, il en paraît un jaunâtre de rhodate ammoniacal.

Une dissolution de *phosphate sodique* ne donne pas de précipité.

Une dissolution d'*acide oxalique* n'en produit pas non plus.

Les dissolutions de *cyanure ferroso-potassique* et de *cyanure ferrico-potassique* n'en déterminent également point.

Une dissolution de *sulfate ferreux* ne fait pas naître de précipité.

Une dissolution de *chlorure stanneux* colore la dissolution rhodique rouge en brun foncé, sans produire de précipité.

Une dissolution d'*iodure potassique* lui donne une couleur très-foncée, et finit par y faire naître un précipité peu abondant.

La dissolution ou un courant de *sulfide hydrique* ne détermine pas sur-le-champ de précipité, mais avec le temps il s'en forme un de couleur brune (sulfure rhodique), sans que cependant la liqueur qui le surnage soit décolorée.

Le *sulfhydrate ammonique* produit un précipité brun de sulfure rhodique, qui n'est pas soluble dans un excès du réactif.

Une baguette de *zinc métallique* précipite le rhodium de sa dissolution, à l'état métallique, sous la forme d'une couche noire qui tapisse le zinc.

—

Les dissolutions rhodiques se reconnaissent à la couleur rose qu'elles acquièrent lorsqu'après y avoir ajouté de l'acide hydrochlorique, on les évapore jusqu'à siccité, et on dissout le résidu dans l'eau. Leur manière de se comporter avec les alcalis, et spécialement avec l'ammoniaque, les distingue des dissolutions du platine et de celles d'autres substances. A l'état solide, le rhodium peut aisément être reconnu dans ses combinaisons, à la propriété qu'ont ces dernières de donner, quand on les traite par le gaz hydrogène, du rhodium métallique, qui est insoluble dans l'eau régale, mais qui se dissout par la fusion dans le bisulfate potassique. C'est pourquoi il suffit de mêler un peu de rhodium

réduit avec du bisulfate potassique, d'introduire le mélange dans un tube de verre assez fort, scellé à l'un de ses bouts, et de le chauffer sur une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, pour se convaincre de la présence du rhodium par la couleur de la masse fondue, qui est jaune après le refroidissement. Parmi les métaux appelés nobles, il n'y a, outre le rhodium, que le palladium et l'argent qui se dissolvent par la fusion dans le bisulfate potassique, mais il n'est pas facile de confondre le rhodium avec eux.

20. OXIDES DE L'IRIDIUM.

1°. Oxide iridieux.

L'oxide iridieux est noir. Quand il a été préparé par la voie sèche, les acides l'attaquent à peine. L'hydrate iridieux est d'un gris vert, et se dissout dans les acides, auxquels il donne une couleur verte. Le chlorure iridieux est insoluble dans l'eau et dans les acides; on ne l'a encore mis que rarement en évidence.

—

2°. Oxide sesquiridieux.

Cet oxide d'iridium est une poudre noire et fine. C'est celui de tous les degrés d'oxidation du métal qui se forme de préférence, tant par la voie sèche, que par la voie humide. Il est insoluble dans les acides, et il ne s'y dissout même pas après avoir été fondu avec du bisulfate potassique. On l'obtient en mêlant du chlorure iridico-potassique avec du carbonate potassique ou sodique, chauffant ensuite le mélange jusqu'à ce qu'il rougisse légèrement, et lessivant la masse saline avec de l'eau, opération dans laquelle il reste sans se dissoudre, mais passe facilement, avec l'eau de lavage, à travers le filtre, formant ainsi une liqueur trouble, d'un gris bleu, qui dépose de l'oxide sesquiridieux lorsqu'on y verse de l'eau salée. L'oxide sesquiridieux se produit aussi quand on fait rougir de l'iridium avec de la potasse pure et du nitrate potassique, cependant la présence de ce dernier est inutile, lorsque l'opération se fait à l'air libre. La combinaison fondue se dissout en partie dans l'eau, qui prend une couleur de brun jaune foncé; cependant la dissolution se décompose aisément, surtout quand elle est très-étendue. Une violente chaleur de rouge blanc réduit l'oxide sesquiridieux, dont la réduction est opérée, même à la température ordinaire, par le gaz hydrogène. Mêlé et chauffé avec des corps combustibles, cet oxide se décompose avec une vive détonation. Il paraît être le plus haut degré d'oxidation de l'iridium qu'on puisse obtenir par la voie sèche.

Le chlorure sesquiridieux, qui lui correspond, se forme difficilement, à cause de l'insolubilité de l'oxide sesquiridieux dans l'acide hydrochlorique.

—

3°. Oxide iridique.

L'oxide iridique est le plus important de tous les oxides d'iridium, comme le chlorure iridique est aussi le plus important de tous les chlorures de ce métal. On ne parvient cependant point à l'isoler, parce qu'il est très-soluble dans les alcalis, qui ne peuvent par conséquent point le précipiter de ses dissolutions. Le chlorure iridique se produit lorsqu'on fait chauffer dans de l'eau régale l'iridium combiné avec du platine. Cependant l'acide ne dissout qu'une petite quantité d'iridium, qui, seul, y est insoluble. La méthode la plus facile d'obtenir les combinaisons du chlorure iridique avec d'autres chlorures métalliques, consiste, d'après *Berzélius*, à mêler ceux-ci avec de l'iridium réduit en particules très-fines, et à exposer le mélange à l'action d'un courant de chlore gazeux, quand il commence à rougir.

Les dissolutions de chlorure iridique et de ses combinaisons, même lorsqu'elles sont étendues, ont une couleur rouge très-foncée, avec une teinte de brun. Si la liqueur est concentrée, elle paraît presque entièrement opaque.

Quelques-unes des combinaisons du chlorure iridique avec d'autres chlorures, comme les chlorures potassique et ammonique par exemple, sont très-peu solubles dans l'eau, elles le sont cependant davantage que les combinaisons du chlorure platinique correspondantes. Ces dissolutions se comportent de la manière suivante avec les réactifs.

Une dissolution de *potasse*, mise en excès, les décolore sur-le-champ, ou convertit leur couleur foncée en une autre très-faiblement verdâtre, changement pendant lequel il ne se forme qu'une trace de précipité noir brunâtre. Lorsqu'on chauffe cette dissolution claire, ordinairement elle ne subit d'abord qu'un faible changement, mais si on la laisse reposer après l'avoir chauffée, elle commence à se colorer en bleu. La couleur bleue qui provient d'une combinaison de deux oxides de l'iridium, augmente peu à peu d'intensité, à partir de la surface, où la liqueur est en contact avec l'air atmosphérique. La couleur a de la ressemblance avec celle d'une dissolution d'un sel cuivrique dans de l'ammoniaque, cependant elle offre sensiblement une teinte de violet, qu'on peut mieux remarquer lorsque la dissolution n'est point encore devenue trop foncée. Si l'on évapore la dissolution bleue, il se sépare d'abord une petite quantité d'un précipité bleu, mais la masse sèche est blanche, et a une teinte de verdâtre. Quand on la traite par l'eau, il reste une poudre bleue, et la dissolution surnageante est incolore.

L'*ammoniaque*, mise en excès dans ces dissolutions, les décolore également sur-le-champ, absolument comme fait une dissolution de potasse, et ne produit qu'une trace d'un précipité noir brunâtre. Si l'on fait bouillir la liqueur pendant long-temps, de manière à dissiper la plus

grande partie de l'ammoniaque en excès, la dissolution commence à se colorer en bleu : cependant la couleur bleue n'est point aussi pure que celle qu'on observe quand on traite la dissolution du chlorure iridique par de la potasse. On réussit mieux à la produire, en exposant la dissolution ammoniacale claire à l'air, dans un vaisseau évasé ; à mesure que l'excès d'ammoniaque se volatilise, un précipité bleu apparaît, en même temps que la couleur bleue se développe.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit d'abord, dans la dissolution du chlorure iridique, un précipité abondant, rouge-brun clair, qui se dissout peu à peu de lui-même, tandis que la liqueur se décolore, de même qu'il arrive quand on opère avec de la potasse pure ou de l'ammoniaque, il ne reste non plus qu'une trace d'un précipité brun-noir. Si l'on fait bouillir la dissolution claire, elle ne se colore point par là en bleu. Lorsqu'on l'évapore jusqu'à siccité, et qu'on traite le résidu par l'eau, il reste un peu d'une poudre bleue, et la liqueur devient bleue au bout de quelque temps.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* ne détermine d'abord aucun changement dans celle du chlorure iridique, au bout d'un certain laps de temps celle-ci se décolore, comme lorsqu'on la traite par la potasse ou par l'ammoniaque, mais sans donner de précipité.

Une dissolution de *carbonate sodique* décolore la dissolution du chlorure iridique, comme font la potasse et l'ammoniaque. La liqueur, quand on la fait bouillir, ne bleuit pas d'abord ; mais avec le temps elle prend une teinte bleue.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* ne produit d'abord aucun changement dans la dissolution du chlorure iridique, mais elle la décolore au bout d'un certain laps de temps.

Une dissolution de *phosphate sodique* ne produit de prime abord aucun changement dans celle du chlorure iridique ; mais, avec le temps, celle-ci se décolore, ou prend une teinte faiblement verdâtre.

Une dissolution d'*acide oxalique* n'y détermine également pas de changement dans les premiers momens, cependant une décoloration complète a lieu au bout de quelque temps.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* décolore sur-le-champ celle du chlorure iridique.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* n'y produit aucun changement, même au bout d'un long laps de temps.

Une dissolution de *cyanure mercurique* est dans le même cas que la précédente.

Une dissolution de *nitrate mercureux* donne un précipité brunâtre clair.

Une dissolution de *sulfate ferreux* décolore la dissolution de chlorure iridique, sans y produire de précipité, cependant, au bout d'un temps assez long, il se forme un précipité verdâtre sale.

Le *chlorure stanneux* produit un précipité brunâtre clair.

Une dissolution d'*iodure potassique* décolore dans le principe celle du chlorure iridique, sans y déterminer de précipité.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* décolore, dans le premier moment, une dissolution de chlorure iridique neutre ou acide sans produire de précipité, mais, au bout de quelque temps, il se forme un précipité brun de sulfure d'iridium.

Le *sulfhydrate ammonique* produit, dans la dissolution du chlorure iridique, un précipité brun de sulfure iridique, qui se dissout complètement dans un excès peu considérable du réactif. Lorsqu'on décompose cette dissolution par l'acide hydrochlorique, il se précipite du sulfure d'iridium brun.

Une baguette de *zinc métallique* qu'on plonge dans une dissolution de chlorure iridique, précipite, mais incomplètement, l'iridium à l'état métallique, sous la forme d'une poudre noire.

Les combinaisons de l'oxide et du chlorure iridiques se décomposent quand on les fait rougir.

—

4°. Oxide susiridique.

L'hydrate susiridique est brunâtre, presque comme l'hydrate rhodique, auquel il ressemble aussi dans ses dissolutions : car lorsqu'on le dissout dans de l'acide hydrochlorique, la liqueur est jaune, mais elle devient rouge dès qu'on l'évapore. Le chlorure susiridique ressemble tellement au chlorure rhodique, que *Berzélius* pense qu'on serait excusable de les confondre l'un avec l'autre.

—

Les dissolutions d'iridium, qui contiennent ordinairement de l'oxide ou du chlorure iridique, dont la couleur est alors d'un rouge brun foncé, et qui ne sont vertes que rarement, quand elles contiennent du chlorure irideux, ne peuvent être confondues avec aucune des substances dont il a été question jusqu'ici, à cause de la manière dont elles se comportent avec les alcalis, notamment avec une dissolution de potasse, à cause de la facilité avec laquelle les combinaisons de l'iridium sont décomposées par le gaz hydrogène, et enfin à cause de l'insolubilité de l'iridium métallique dans l'eau régale. On les distingue des dissolutions rhodiques, avec lesquelles celles de l'oxide susiridique ont de la ressemblance, en les évaporant jusqu'à siccité, réduisant la masse sèche avec du gaz hydrogène, et faisant fondre le métal qu'on a obtenu avec du bisulfate potassique : l'iridium passe ainsi à l'état d'oxide susiridieux, qui ne se dissout cependant pas dans le sel, et ne lui communique point de couleur, comme fait le rho-

dium. On peut aussi mêler le métal réduit avec du chlorure potassique, et chauffer le mélange dans du chlore gazeux, par le moyen duquel, quand il y a de l'iridium, on obtient du chlorure iridico-potassique ayant une couleur de brun noir, et qui donne une poudre d'un brun rouge, tandis que le chlorure rhodico-potassique a une couleur rosée.

31. Oxides de l'osmium.

1°. Oxide osmieux.

L'oxide osmieux ressemble à l'oxide iridieux; mais il en diffère beaucoup en ce que, quand on le chauffe à l'air, il produit de l'oxide susosmique volatil, dont la vapeur, d'une odeur extrêmement désagréable, attaque vivement le nez et les yeux. Lorsqu'on le fait chauffer dans des vaisseaux clos, il ne se forme pas d'oxide susosmique. L'oxide osmieux n'a été mis en évidence que par *Berzélius*. Le chlorure osmieux, qui lui correspond, est vert et sublimable. Il se dissout dans l'eau, mais en se décomposant, avec formation d'oxide susosmique, que l'eau dissout, séparation d'osmium métallique, et mise en liberté d'acide hydrochlorique. Le chlorure osmieux forme des combinaisons avec d'autres chlorures métalliques.

—

2°. Oxide susosmieux.

Il se forme lorsqu'on dissout l'oxide susosmique dans de l'ammoniaque. Le produit est une combinaison brune foncée d'oxide susosmieux avec l'ammoniaque, qui, lorsqu'on le fait bouillir avec une dissolution de potasse et qu'on le lave ensuite, détone bruyamment. L'oxide susosmieux se dissout dans l'acide hydrochlorique, la dissolution a de la ressemblance avec la dissolution de l'oxide sesqui-iridieux dans les acides.

—

3°. Oxide osmique.

L'oxide osmique est noir. Le chlorure osmique, qui lui correspond, s'obtient en mêlant de l'osmium métallique avec du chlorure potassique, et faisant chauffer le mélange dans du chlore gazeux, jusqu'à ce qu'il commence à rougir. La combinaison a une couleur rouge; sa dissolution est jaune. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution avec de l'acide sulfurique, l'odeur désagréable de l'oxide susosmique se dégage.

La dissolution du chlorure osmique non combiné avec le chlorure potassique ou avec d'autres chlorures métalliques se décompose très-promptement en oxide susosmique, en osmium élémentaire et en acide hydrochlorique. Ses combinaisons avec d'autres chlorures métalliques ne subissent cependant point de décomposition lorsqu'on les fait dissoudre dans l'eau.

Une dissolution de *potasse* ne produit point d'abord de changement dans les dissolutions des composés du chlorure osmique, mais lorsqu'on chauffe la liqueur, elle se colore en noir, un précipité noir se dépose ensuite, puis la liqueur redevient claire. Un long repos produit le même changement que l'ébullition, mais il faut alors plus de temps.

L'*ammoniaque* n'altère pas non plus la dissolution du chlorure osmico-potassique dans les premiers momens; mais, au bout de quelque temps, la liqueur brunit, et il s'y dépose alors un précipité brun.

Une dissolution de *carbonate potassique* ne change également pas la dissolution de chlorure osmico-potassique dans les commencemens; mais au bout d'un certain laps de temps, il se forme un précipité noir, au-dessus duquel la liqueur est bleuâtre.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* se comporte de même, cependant la formation du précipité noir n'a lieu alors que par l'ébullition.

Une dissolution de *carbonate sodique* se comporte comme une dissolution de carbonate potassique, seulement la liqueur qui surnage le précipité noir est d'un bleu moins foncé.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte de même que l'ammoniaque.

Une dissolution de *phosphate sodique* ne détermine d'abord aucun changement, mais, avec le temps, il se produit un précipité noir, que surnage une liqueur bleuâtre.

Une dissolution d'*acide oxalique* n'altère pas non plus la dissolution de chlorure osmico-potassique, même dans un laps de temps assez long.

Les dissolutions de *cyanure ferroso-potassique*, de *cyanure ferrico-potassique* et de *cyanure mercurique* se comportent de même.

Une dissolution de *nitrate mercureux* développe un précipité blanc-jaunâtre dans celle de chlorure osmico-potassique.

Une dissolution de *sulfate ferreux* n'y produit aucun changement.

Le *chlorure stanneux* donne un précipité brunâtre.

Une dissolution d'*iodure potassique* ne change point d'abord celle de chlorure osmico-potassique; mais, après un long repos, il se forme un précipité noir, et la liqueur devient bleuâtre.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique*, n'altère pas d'abord celle du chlorure osmico-potassique, avec le temps il survient un précipité jaune brunâtre de sulfure osmique.

Le *sulfhydrate ammonique* détermine un précipité jaune brunâtre de sulfure osmique, qui est insoluble dans un excès du réactif.

Une baguette de *zinc métallique*, plongée dans les dissolutions de l'osmium, le précipite, mais incomplètement, sous la forme d'une poudre noire.

—

4°. Oxide surosmique.

Cet oxide, qui se forme quand on chauffe à

l'air l'osmium métallique et ses autres oxides, de même que quand on fait bouillir les dissolutions d'osmium avec de l'acide nitrique est bien caractérisé par sa volatilité et par l'odeur extrêmement désagréable qu'il répand en se volatilisant. Il jouit cependant à tel point des propriétés qui distinguent les acides, qu'il n'en sera question que plus loin, dans le chapitre consacré à ces derniers.

—

Les combinaisons de l'osmium se reconnaissent très-facilement à ce que leurs dissolutions, quand on les fait bouillir avec un excès d'acide nitrique, répandent l'odeur désagréable de l'oxide suosmique, et à ce qu'elles sont susceptibles d'être réduites, par le gaz hydrogène, en osmium métallique, qui, de même que les oxides d'osmium, exhale cette odeur caractéristique toutes les fois qu'on le chauffe à l'air. Cependant lorsque les combinaisons de l'osmium contiennent de l'iridium, elles résistent davantage à l'action de l'acide nitrique et de l'oxigène. Le mieux, dans ce cas, est de les réduire avec du gaz hydrogène, puisque à l'état métallique la moindre trace d'osmium peut être découverte dans l'iridium, par des moyens qui seront indiqués plus loin à l'occasion des corps simples.

22. Oxides de l'or.

1° Oxide aureux.

L'oxide aureux s'obtient du chlorure aureux par le moyen de la potasse; cependant il n'a qu'une existence de courte durée, car il ne tarde pas à se convertir en or métallique et en oxide aurique. Le chlorure aureux se décompose de même par le contact de l'eau en or métallique et en chlorure aurique.

—

2° Oxide aurique.

L'hydrate aurique est jaune brun. Quand l'oxide aurique a été précipité par une base de la dissolution du chlorure aurique, il contient toujours une certaine quantité de cette base. Si on le fait rougir, il se convertit en or métallique et en gaz oxigène. Le chlorure aurique est contenu dans la dissolution de l'or par l'eau régale. Chauffé jusqu'à la température de l'étain fondant, il se convertit en chlorure aureux; une chaleur plus forte encore le réduit en or métallique.

Une dissolution de *potasse*, mise en excès dans une dissolution de chlorure aurique, n'y produit pas d'abord de précipité, au bout de quelque temps, la liqueur prend une teinte légèrement verdâtre, et alors il s'y forme un faible précipité noir.

L'*ammoniaque* détermine dans les dissolutions de chlorure aurique un précipité jaune, qui est une combinaison d'oxide aurique et d'ammoniaque (or fulminant).

Une dissolution de *carbonate potassique* n'en produit pas.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* n'en fait point naître non plus.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* détermine dans les dissolutions neutres de chlorure aurique, avec dégagement de gaz acide carbonique, un précipité jaune, semblable à celui que donne l'ammoniaque.

Une dissolution de *phosphate sodique* ne donne pas de précipité.

Une dissolution d'*acide oxalique* produit une coloration en noir verdâtre foncé, due à de l'or métallique, lequel, après un long laps de temps, se dépose sous forme de paillettes. A chaud cet effet a lieu d'une manière plus rapide et avec dégagement de gaz acide carbonique.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* occasione, dans les dissolutions de chlorure aurique, une coloration en vert d'émeraude.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne donne pas de précipité.

Une dissolution de *cyanure mercurique* n'en produit pas non plus.

Une dissolution de *nitrate mercureux* détermine sur-le-champ un précipité noir.

Une dissolution de *sulfate ferreux* colore d'abord en bleu les dissolutions fort étendues de chlorure aurique, et en précipite ensuite de l'or métallique brun. Lorsque les dissolutions auriques ne sont pas trop étendues, elle y fait naître sur-le-champ un précipité brun foncé d'or métallique.

Une dissolution de *chlorure stanneux*, à laquelle on a ajouté assez d'acide hydrochlorique pour que la liqueur soit claire, colore celle du chlorure aurique en rouge pourpre, quand cette dernière est extrêmement étendue; ce réactif fait naître dans les dissolutions plus concentrées un précipité rouge pourpre foncé (pourpre de *Cassius*), qui ne se dissout point dans l'acide hydrochlorique libre.

Une dissolution d'*iodure potassique* colore en noir les dissolutions de chlorure aurique; il se dépose un précipité vert jaunâtre d'iodure aurique, et la liqueur tient de l'iode en dissolution.

Le *sulfhydrate ammonique* donne dans les dissolutions neutres de chlorure aurique, un précipité brun foncé de sulfure aurique, qui se redissout complètement dans un excès du réactif.

La dissolution ou un courant de *sulfide hydrique* produit un précipité noir de sulfure aurique, dans les dissolutions neutres et acides du chlorure aurique.

Une baguette de *zinc métallique* qu'on plonge dans les dissolutions d'or, précipite ce dernier à l'état métallique, sous la forme d'un volumineux enduit brun.

Les combinaisons de l'or se décomposent et se réduisent quand on les fait rougir.

La dissolution neutre d'or rougit le papier de tournesol.

—

Les dissolutions *d'or* se reconnaissent aisément à la manière dont elles se comportent envers les dissolutions de sulfate ferreux, d'acide oxalique et de chlorure stanneux.

—

Les *substances organiques* réduisent l'or, et le séparent à l'état métallique de ses dissolutions. Quelques-unes d'entre elles opèrent cette réduction plus rapidement que d'autres. Lorsqu'après avoir dissous du chlorure aurique dans l'alcool étendu d'eau, on chasse celui-ci par la raréfaction, on obtient une dissolution aqueuse dans laquelle le cyanure mercurique développe un précipité jaune.

22. Oxides de l'étain.

1°. Oxide stanneux.

A l'état de pureté, l'oxide stanneux est une poudre d'un gris noir, que les corps en ignition enflamment au contact de l'air, et qui se convertit ainsi en oxide stannique. L'hydrate stanneux est blanc, et plus soluble dans les acides que l'oxide stanneux qui a été rougi dans des vaisseaux clos. Le chlorure stanneux ne peut être dissous dans l'eau sans éprouver une décomposition. Il produit avec elle une liqueur laiteuse, phénomène tenant à ce qu'il se sépare une combinaison insoluble de chlorure stanneux et d'oxide stanneux.

Les dissolutions de l'oxide stanneux dans des acides et du chlorure stanneux dans l'eau, quand on y a ajouté assez d'acide hydrochlorique pour qu'elles soient claires, se comportent comme il suit avec les réactifs :

Une dissolution de *potasse* y produit un précipité blanc d'hydrate stanneux, qui est soluble dans un excès d'alcali. Au bout de quelque temps, mais d'une manière plus rapide encore quand on la fait bouillir, la dissolution subit une décomposition dont le résultat est que de l'étain se précipite à l'état métallique, sous la forme d'une poudre noire, et que de l'oxide stannique reste dissous, en combinaison avec de la potasse.

L'*ammoniaque* détermine, dans les dissolutions stanneuses, un précipité blanc d'hydrate stanneux, insoluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *carbonate potassique* produit le même effet.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* se comporte de même.

Une dissolution de *carbonate ammonique* agit de la même manière.

Une dissolution de *phosphate sodique* donne un précipité blanc de phosphate stanneux.

Une dissolution d'*acide oxalique* en détermine aussi un blanc d'oxalate stanneux.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité blanc gélatineux de cyanure ferroso-stanneux.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* en donne un blanc de cyanure ferrico-stanneux, qui est soluble dans l'acide hydrochlorique.

Le *sulfhydrate ammonique* produit, dans les dissolutions stanneuses neutres, un précipité brun de sulfure stanneux, qui est dissous par un très-grand excès du réactif, surtout lorsque ce dernier est jaune, et que, par conséquent, il contient un excès de soufre. L'acide hydrochlorique, versé en excès dans cette dissolution, y détermine un précipité jaune de sulfure stannique mêlé avec du soufre non combiné.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* produit un précipité brun foncé de sulfure stanneux dans les dissolutions stanneuses neutres et acides.

Une baguette de *zinc métallique*, plongée dans les dissolutions stanneuses, précipite l'étain à l'état métallique, sous la forme de paillettes d'un gris blanc.

Une dissolution d'*iodure potassique* fait naître, dans les dissolutions stanneuses, un précipité blanc, caséeux, qui a une teinte de jaunâtre, et qui, au bout de quelque temps, lorsque la liqueur est concentrée jusqu'à un certain point, et qu'il y a un juste rapport entre l'iodure potassique, et le sel stanneux qu'on fait réagir l'un sur l'autre devient en partie d'un rouge de cinabre et consiste en iodure stanneux. Si l'on a échauffé le tout, l'iodure stanneux se dépose par le refroidissement sous forme d'aiguilles rouges. Ce précipité est soluble dans un grand excès d'iodure potassique, il l'est aussi dans l'acide hydrochlorique.

Les sels stanneux se décomposent quand on les fait rougir à l'air.

Leurs dissolutions rougissent le papier de tournesol.

Les sels stanneux insolubles dans l'eau se dissolvent presque tous dans l'acide hydrochlorique, du moins quand ils n'ont point été préalablement rougis au feu. On reconnaît la présence de l'oxide stanneux dans ces dissolutions en y versant une dissolution de sulfide hydrique ou d'or.

Au chalumeau, les sels stanneux, mêlés avec de la soude, donnent de l'étain métallique, quand on les chauffe sur du charbon, dans la flamme intérieure. Le grain d'étain réduit se reconnaît à la propriété qu'il a de s'aplatir sous le marteau, et à ce que, lorsqu'on le mêle avec un globule vert de sel de phosphore tenant de l'oxide cuivrique en dissolution, il devient, par l'action de la flamme extérieure, opaque et d'un brun rouge, phénomène dû à de l'oxide cuivreux qui s'est produit. (*Berzélius : sur l'emploi du chalumeau*, p. 142.)

—

Les dissolutions stanneuses se reconnaissent

très-facilement à leur manière de se comporter avec la dissolution d'or (p. 49).

—

La présence de *substances organiques* non volatiles peut empêcher quelquefois l'oxide stanneux d'être précipité par les alcalis.

—

2°. Oxide stannique.

A l'état de pureté, l'oxide stannique est blanc ou jaunâtre, quand on l'a fait rougir au feu. Celui qu'on rencontre dans la nature (stannolite), a ordinairement une teinte plus foncée, due à des substances qui s'y trouvent mêlées par accident. Lorsqu'on le fait rougir, il devient tout-à-fait insoluble dans les acides, et il ne recouvre sa solubilité dans ces réactifs qu'après avoir été fondu avec du carbonate potassique ou sodique. A l'état de pureté, il n'est pas fusible à une chaleur qui ne soit point par trop violente, mais il fond aisément en un émail avec des substances basiques. L'hydrate stannique qui a été obtenu en traitant l'étain par l'acide nitrique est blanc, et sinon tout-à-fait insoluble, du moins fort peu soluble dans la plupart des acides. Celui qu'on s'est procuré en précipitant une dissolution de chlorure stannique par l'ammoniaque, est au contraire susceptible de se dissoudre dans les acides. Ses dissolutions se comportent de la manière suivante avec les réactifs

Une dissolution de *potasse* produit, dans les dissolutions des sels stanniques, un précipité blanc d'hydrate stannique, qui est soluble dans un excès du réactif.

L'*ammoniaque* en donne un blanc d'hydrate stannique, qui se dissout complètement dans un grand excès d'alcali volatil.

Une dissolution de *carbonate potassique* détermine, dans les dissolutions des sels stanniques neutres, un précipité blanc d'hydrate stannique, dont la formation s'accompagne d'un dégagement de gaz acide carbonique, et qui est complètement soluble dans un excès du réactif. Cependant un nouveau précipité blanc se forme au bout de quelque temps dans cette dernière dissolution.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* produit, avec dégagement de gaz acide carbonique, un précipité blanc d'hydrate stannique, qui ne se dissout point dans un excès du réactif.

Une dissolution de *carbonate ammonique* se comporte de même.

Une dissolution de *phosphate sodique* détermine un précipité blanc de phosphate stannique.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne fait point naître de précipité.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* ne produit pas sur-le-champ de précipité dans les dissolutions des sels stanniques. Au bout de quelque temps, il paraît un trouble blanc, et après un long repos, la liqueur entière se prend en une gelée épaisse, ferme, jaunâtre, qui est insoluble dans l'acide hydrochlorique. Une dissolution de cyanure ferroso-potassique ne détermine qu'au bout d'un laps de temps bien plus long la formation d'une gelée dans les dissolutions étendues des sels stanniques.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* n'occasione point de précipité.

Le *sulfhydrate ammonique* donne, dans les dissolutions stanniques neutres, un précipité jaune de sulfure stannique, qui est complètement soluble dans un excès du réactif.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* ne produit pas sur-le-champ de précipité dans les dissolutions stanniques neutres ou acides. Au bout de quelque temps, on en voit paraître un jaune de sulfure stannique, qui augmente par l'effet d'un long repos. Le précipité jaune se forme plus rapidement lorsqu'on fait bouillir une dissolution stannique avec du sulfide hydrique dissous dans l'eau.

Une baguette de *zinc métallique*, plongée dans une dissolution de sel stannique, produit, avec dégagement de gaz hydrogène, un précipité gélatineux blanc, qui est de l'oxide stannique.

Une dissolution d'*iodure potassique* ne détermine pas de précipité dans les dissolutions stanniques.

Les sels stanniques se décomposent quand on les fait rougir au feu.

Leurs dissolutions rougissent le papier de tournesol

Les combinaisons de l'oxide stannique qui sont insolubles dans l'eau, ne se dissolvent ordinairement dans l'acide hydrochlorique que quand on ne les a point fait préalablement rougir. La présence de l'oxide stannique dans ces dissolutions acides, se reconnaît principalement au précipité jaune que le gaz sulfide hydrique y fait naître, et qui est soluble dans le sulfhydrate ammonique. Lorsque la combinaison stannique a été rougie, et par là rendue insoluble dans l'acide hydrochlorique, on la fait fondre dans un creuset de platine, avec le double ou le triple de son poids de carbonate potassique ou sodique sec, et l'on dissout la masse fondue dans de l'acide hydrochlorique étendu, l'oxide stannique se reconnaît ensuite dans cette dissolution à l'aide des moyens qui ont été indiqués plus haut. On conçoit, du reste, que cette méthode n'est applicable qu'autant que l'oxide stannique se trouve combiné avec un acide dont le gaz sulfide hydrique n'opère pas la précipitation. Cependant il est plus facile de reconnaître avec le secours du chalumeau la présence de l'oxide stannique dans les combinaisons stanniques insolubles.

Au *chalumeau*, les sels stanniques se réduisent, tout comme les sels stanneux, en étain métallique.

—

Les dissolutions stanniques se reconnaissent aisément à la manière dont elles se comportent avec la dissolution du sulfide hydrique et le sulfhydrate ammonique. C'est au chalumeau que les combinaisons stanniques se distinguent le mieux des arséniates.

—

La présence de *substances organiques* non volatiles peut quelquefois empêcher les alcalis de précipiter l'oxide stannique.

34. OXIDE ANTIMONIQUE.

A l'état de pureté, l'oxide antimonique est blanc. Exposé à l'action d'une chaleur qui ne soit pas très-forte, il fond en une masse jaune, qui, après le refroidissement, est d'un blanc gris et cristalline. Lorsqu'on le chauffe à l'abri du contact de l'air, il peut être sublimé complétement et obtenu en aiguilles cristallines brillantes. Chauffé à l'air, il répand une fumée blanche, et se convertit partiellement en acide antimonieux. Du charbon avec lequel on le fait chauffer le réduit aisément en antimoine métallique. Lorsqu'on le fond avec du sulfure antimonique, il se combine facilement avec ce corps, et produit ainsi un verre rouge. Il est insoluble dans l'acide nitrique. L'acide hydrochlorique le dissout, mais la dissolution devient laiteuse quand on y verse de l'eau qui provoque la séparation d'un composé d'oxide et de chlorure antimoniques. Si l'on ajoute à la liqueur laiteuse assez d'acide étendu pour l'éclaircir, elle donne lieu aux phénomènes suivans avec les réactifs.

Une dissolution de *potasse* y produit un précipité blanc d'oxide antimonique, qui n'est point soluble dans un excès d'alcali.

L'*ammoniaque* se comporte de même.

Les dissolutions de *carbonate potassique*, de *bicarbonate potassique* et de *carbonate ammoniacal* produisent le même effet.

Une dissolution de *phosphate sodique* donne lieu à un précipité blanc de phosphate antimonique.

Une dissolution d'*acide oxalique* produit un précipité blanc d'oxalate antimonique.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité blanc, qui est insoluble dans l'acide hydrochlorique, et qui, par conséquent, ne peut point dépendre de l'eau du réactif.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* ne détermine pas de précipité; au bout de quelque temps, il se manifeste un trouble léger, qui disparaît lorsqu'on ajoute de l'acide hydrochlorique.

Le *sulfhydrate ammonique* produit un précipité rouge de sulfure antimonieux, qui se redissout complétement dans un excès du réactif.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* fait naître un précipité rouge de sulfure antimonieux dans les dissolutions antimoniques acides et neutres. Si la dissolution antimonique est neutre, le gaz sulfide hydrique commence par la colorer en rouge, sans donner de précipité, mais il en paraît un aussitôt qu'on verse de l'acide hydrochlorique dans la dissolution, ou seulement qu'on la fait chauffer.

Une baguette de *zinc métallique*, plongée dans les dissolutions stanniques, en précipite l'antimoine, à l'état métallique, sous la forme d'une poudre noire.

Les sels antimoniques ne peuvent point être calcinés à l'air sans qu'ils se décomposent ou se volatilisent.

Leurs dissolutions, qui sont toujours acides, rougissent le papier de tournesol.

Les combinaisons antimoniques insolubles dans l'eau se dissolvent presque toutes dans l'acide hydrochlorique. Le gaz sulfide hydrique est le meilleur moyen pour reconnaître la présence de l'oxide antimonique dans cette dissolution; on retrouve alors, dans la liqueur séparée du sulfure antimonique par la filtration, l'acide avec lequel l'oxide antimonique était combiné; cette liqueur, si la combinaison insoluble était composée d'oxide antimonique et d'une base, contient également celle-ci à l'état de chlorure.

Au *chalumeau*, les sels antimoniques, mêlés avec de la soude, se réduisent, à la flamme intérieure, en antimoine métallique, qui, une fois fondu, dégage pendant long-temps une épaisse fumée blanche, sans qu'on ait besoin de le chauffer de nouveau. Dès que cette fumée cesse, le globule métallique qui reste s'enveloppe d'un réseau de cristaux, qui consistent en oxide antimonique. (*Berzélius*: sur l'emploi du chalumeau, p. 116.)

—

La manière dont les dissolutions antimoniques se comportent avec la dissolution du sulfide hydrique et le sulfhydrate ammonique est le caractère à l'aide duquel il est le plus facile de les distinguer.

—

Lorsque la dissolution de l'oxide antimonique contient des *substances organiques* non volatiles, il lui arrive très-souvent de ne point devenir laiteuse quand on y ajoute de l'eau. C'est pour cela que l'émétique se dissout complétement dans l'eau. Cependant lorsqu'une pareille dissolution est acide, le gaz sulfide hydrique en précipite du sulfure d'antimoine rouge, ce qui fait aisément reconnaître la présence de l'oxide antimonique.

—

Il sera parlé plus loin, quand je traiterai des acides, de deux autres degrés d'oxidation plus élevés de l'antimoine, l'*acide antimonieux* et l'*acide antimonique*.

—

25. OXIDES DU MOLYBDÈNE.

1°. Oxide molybdeux.

L'hydrate molybdeux est noir quand on l'a obtenu en précipitant, au moyen d'un excès d'ammoniaque, une dissolution d'un molybdate alcalin, préalablement rendue acide par l'addition d'une certaine quantité d'acide hydrochlorique, et traitée par le zinc. Lorsqu'on le chauffe à l'air, il se convertit en acide molybdique. Il est très-soluble dans l'acide hydrochlorique : la dissolution a une couleur noire très-foncée; étendue de beaucoup d'eau, elle est brune. Cette dissolution se comporte de la manière suivante avec les réactifs.

Une dissolution de *potasse* y produit un précipité brun noir d'hydrate molybdeux, qui est insoluble dans un excès du réactif.

L'*ammoniaque* agit de même.

Une dissolution de *carbonate potassique* donne un précipité brun-noir d'hydrate molybdeux, qui est un peu soluble dans un excès du réactif.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* se comporte de la même manière.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* détermine également un précipité brun-noir d'hydrate molybdeux, mais qui se redissout en entier dans un excès du réactif.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit un précipité brun-noir de phosphate molybdeux.

Une dissolution d'*oxide oxalique* ne donne pas de précipité.

Les dissolutions de *cyanure ferroso-potassique* et de *cyanure ferrico-potassique* déterminent des précipités d'un brun rougeâtre.

Le *sulfhydrate ammonique* produit, dans la dissolution molybdeuse saturée avec de l'ammoniaque, un précipité jaune-brun de sulfure de molybdène, qui se dissout complètement dans un excès du réactif, lorsque la dissolution molybdeuse ne contient point d'oxide zincique.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique*, ne produit pas d'abord de précipité dans les dissolutions molybdeuses; mais au bout de quelque temps elle en détermine un brun-noir de sulfure de molybdène.

Les combinaisons de l'oxide molybdeux avec des acides qui à l'état de liberté sont très-volatils, se décomposent quand on les fait rougir à l'air, et l'oxide molybdeux se convertit alors en acide molybdique.

Au *chalumeau*, l'oxide molybdeux se reconnaît à la propriété dont il jouit de communiquer au sel de phosphore avec lequel on le fond sur un fil de platine, à la flamme intérieure, une belle couleur verte, qui est surtout très-prononcée après le refroidissement. Dans la flamme extérieure, la coloration est plus faible, et s'aperçoit moins après le refroidissement. L'oxide molybdeux traité avec du borax à la flamme intérieure du chalumeau, s'y dissout avec une couleur, non pas verte, mais brune-rouge. Quand on le traite avec de la soude, sur du charbon, au chalumeau, il se réduit en molybdène métallique, que l'on peut obtenir sous la forme d'une poudre métallique grise, en enlevant le charbon par la lévigation. (*Berzélius* : sur l'emploi du chalumeau, p. 110 et 171.)

—

C'est principalement par leur manière de se comporter au chalumeau que les combinaisons de l'oxide molybdeux se distinguent d'autres substances. Elles diffèrent au chalumeau des combinaisons du cuivre, en ce que, après qu'on y a ajouté de l'étain, elles ne communiquent point de couleur brune au sel de phosphore; des combinaisons du fer, en ce que, à la flamme extérieure, elles ne colorent pas le sel de phosphore en brun rouge; et des oxides de l'urane, en ce que celles-ci donnent au borax, dans la flamme extérieure, une couleur sensiblement jaune. Au reste, dans les analyses par la voie humide, les dissolutions des combinaisons molybdeuses peuvent déjà être reconnues à leur teinte foncée, sous le rapport de laquelle il existe de l'analogie entre elles et celles de l'oxide manganique; mais on les reconnaît plus particulièrement encore au précipité que le sulfhydrate ammonique y produit, et qui se redissout aisément dans un excès du réactif, caractère par lequel les combinaisons molybdeuses se distinguent des autres combinaisons qui leur ressemblent à certains égards.

—

2. Oxide molybdique.

L'oxide molybdique s'obtient, par la voie sèche, quand on fait chauffer un molybdate alcalin avec du chlorure ammonique, et qu'on traite la masse par l'eau, après qu'elle a été rougie. Il est d'un brun noir, et insoluble dans les acides. L'hydrate molybdique est brun et volumineux, il se dissout dans les acides, auxquels il communique une couleur brunâtre. Il est également un peu soluble dans l'eau pure, cette dissolution a une couleur brunâtre, et rougit faiblement le papier de tournesol, cependant il suffit, pour en précipiter l'hydrate, d'y dissoudre un sel, par exemple du chlorure ammonique. Lorsqu'on laisse de l'hydrate molybdique humide exposé pendant long temps à l'air, il absorbe de l'oxigène, prend une teinte verte ou bleue à la surface, et colore alors en vert l'eau qu'on verse dessus. Le chlorure molybdique, correspondant à l'oxide molybdique, s'obtient en chauffant du molybdène métallique dans du chlore gazeux. A l'état sec, il est doué du brillant métallique, a une couleur noire, fond à une douce chaleur, et se volatilise sous la forme d'un gaz rouge foncé. Ce chlorure est soluble dans l'eau. Sa dissolution aqueuse concentrée a une couleur noire, qui devient brune, et enfin jaune, lors-

qu'on y ajoute de l'eau. Cependant si le chlorure molybdique contient du chloride molybdique, ce qui arrive quand le molybdène métallique qu'on a traité par le chlore gazeux contenait lui-même un peu d'oxide molybdique, il se dissout dans l'eau en lui donnant une belle couleur bleue.

La dissolution de l'oxide molybdique dans les acides se comporte de la manière suivante avec les réactifs :

Une dissolution de *potasse* y produit un volumineux précipité noir-brun d'hydrate molybdique, qui est insoluble dans un excès du réactif.

L'*ammoniaque* agit de même.

Une dissolution de *carbonate potassique* en donne un brun clair d'hydrate molybdique, qui est soluble dans un excès du réactif

Une dissolution de *bicarbonate potassique* en détermine un brun clair, qui se dissout dans un excès du réactif.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte de la même manière.

Une dissolution de *phosphate sodique* donne un précipité blanc-brunâtre de phosphate molybdique.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne produit pas de précipité.

Les dissolutions de *cyanure ferroso-potassique* et de *cyanure ferrico-potassique* donnent des précipités bruns.

Le *sulfhydrate ammonique* produit, dans la dissolution molybdique saturée avec de l'ammoniaque, un précipité jaune-brun de sulfure de molybdène, qui se dissout dans un excès du réactif, et qui est précipité de cette dissolution, avec une couleur jaune-brune, par l'acide hydrochlorique.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* ne donne pas d'abord de précipité; mais au bout de quelque temps, il en paraît un brun de sulfure de molybdène.

Au *chalumeau* l'oxide molybdique se reconnaît de la même manière que l'oxide molybdeux.

—

Les combinaisons de l'oxide molybdique se distinguent, comme celles de l'oxide molybdeux, d'autres combinaisons qui leur ressemblent. Mais elles ont beaucoup d'analogie avec les combinaisons de l'oxide molybdeux, les unes et les autres se comportant presque absolument de la même manière avec la plupart des réactifs. Cependant l'oxide molybdique étant plus soluble dans un excès de carbonate potassique dissous, cette propriété offre un excellent moyen de le distinguer d'avec l'oxide molybdeux.

—

En traitant des acides, je parlerai du plus haut degré d'oxidation du molybdène, l'*acide molybdique*, et de ses combinaisons bleues avec l'oxide molybdique.

36. OXIDE TUNGSTIQUE.

L'oxide tungstique s'obtient, par la voie sèche, en faisant chauffer des tungstates alcalins avec du chlorure ammonique, et traitant la masse par l'eau, après qu'elle a été rougie. Il a une couleur noire quelquefois il est jaunâtre; dans ce cas néanmoins, il se trouve ordinairement combiné avec de l'alcali. Lorsqu'on le fait rougir fortement à l'air, il absorbe de l'oxigène, et se convertit en acide tungstique. Il ne se dissout pas dans les acides, et paraît en général ne pas pouvoir se combiner avec eux.

Au *chalumeau*, on reconnaît l'acide tungstique à la propriété dont il jouit de communiquer une belle couleur bleue au sel de phosphore, dans la flamme intérieure, cette couleur disparaît la plupart du temps dans la flamme extérieure, surtout lorsqu'on fond le globule sur du fil de platine. Quand l'oxide tungstique contient du fer, le globule acquiert une teinte rouge-de-sang dans la flamme intérieure. Le borax ne prend pas de couleur bleue par l'oxide tungstique, dans la flamme intérieure, mais devient seulement jaune ou rouge. Lorsqu'on traite cet oxide avec un peu de soude, sur du charbon, dans la flamme intérieure du chalumeau, on obtient une poudre grise, de tungstène métallique, après avoir enlevé le charbon, par la lévigation, si l'on met davantage de soude on obtient souvent une combinaison d'oxide tungstique et de soude ayant une couleur jaune et l'éclat métallique. (*Berzélius* : sur l'emploi du chalumeau, p. 113.)

—

Je parlerai du plus haut degré d'oxidation du tungstène, l'*acide tungstique*, en traitant des acides.

37. OXIDES DU VANADIUM.

Ce que nous rapportons ici sur la tenue des oxides du vanadium, à l'égard des réactifs est extrait d'un mémoire de *Berzélius* sur le vanadium (*Poggendorff's* Annal., Bd. XXII. S. 1.)

1° SOUS-OXIDE DE VANADIUM.

Quand le sous-oxide de vanadium a été obtenu par la réduction de l'acide vanadique au moyen du gaz hydrogène, à une chaleur rouge, il est noir et doué de l'éclat demi-métallique. Il est infusible. Chauffé à l'air libre, il prend feu, brûle comme de l'amadou, et se convertit en oxide noir. Exposé à l'air, il commence au bout de quelque temps à s'oxider : si alors on le jette dans de l'eau, on voit celle-ci se colorer en vert, phénomène qui a lieu d'autant plus rapidement que la température à laquelle s'est opérée la réduction du sous-oxide était moins élevée. Les

acides et les alcalis ne dissolvent point le sous-oxide de vanadium. Cependant lorsqu'on le laisse peu de temps en contact avec ces réactifs, il se produit des combinaisons d'oxide vanadique avec l'acide ou l'alcali dont on s'est servi, par la même raison que l'eau se colore. Les acides ne dissolvent même pas le sous-oxide de vanadium à l'aide de l'ébullition, si l'on excepte l'acide nitrique, qui le dissout en prenant une couleur bleue, et avec dégagement de gaz oxide nitrique.

—

2°. Oxide vanadique (acide vanadeux).

Obtenu par la voie sèche, l'oxide vanadique est noir, terreux, et infusible à la température qui ramollit le verre. L'hydrate vanadique est une masse d'un gris blanc, légère, qui se dépose difficilement dans l'eau. Lorsqu'on a évité le contact de l'air en le faisant sécher, il conserve sa teinte grise après la dessiccation; mais si l'on n'a pas pris cette précaution, il acquiert une faible nuance bleuâtre. Cet effet a lieu aussi quand on conserve l'oxide dans des vases contenant de l'air. L'hydrate obtenu par la précipitation de la dissolution de ses sels au moyen d'une dissolution de carbonate sodique, contient toujours un peu d'acide carbonique, cependant il ne s'y trouve que des traces de cet acide, qui ne paraissent point être essentielles.

L'oxide vanadique se combine tant avec les acides qu'avec les bases. Avec les acides il forme des sels vanadiques. L'hydrate vanadique est plus facilement dissous par les acides que l'oxide qui a été rougi au feu, ce dernier ne l'est que lentement, mais d'une manière complète. Lorsque l'oxide vanadique rougi contient un peu de vanadate vanadique, l'acide hydrochlorique le dissout avec dégagement de chlore.

La dissolution des sels vanadiques dans l'eau est d'un beau bleu, mais peu foncé et de teinte moyenne. Celle du chlorure vanadique est bleue, parfois aussi cependant brune. Les dissolutions de plusieurs sels vanadiques deviennent vertes, quand on les laisse exposées à l'air. Elles ont une saveur douceâtre et astringente, absolument comme les dissolutions des sels ferreux.

Les dissolutions des *alcalis fixes* et des *carbonates alcalins fixes* produisent, dans celles des sels vanadiques, un précipité gris-blanc, d'hydrate vanadique, qui est redissous par un excès d'alcali : la dissolution a une couleur brune. Un plus grand excès d'alcali fait naître un précipité brun de vanadite alcalin, qui se dissout dans l'eau pure, à laquelle il donne une couleur brune, mais qui est au contraire peu soluble dans une eau alcaline.

Les dissolutions des *bicarbonates alcalins* produisent également dans celles des sels vanadiques un précipité gris, qui est soluble dans un excès du réactif; la couleur de la dissolution est le bleu pâle.

L'ammoniaque en excès détermine aussi un précipité brun, qui forme bien une dissolution brune avec l'eau pure, mais qui est complètement insoluble lorsque l'eau contient de l'ammoniaque, ce qui fait qu'alors la liqueur qui le surnage est incolore.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit, dans les dissolutions des sels vanadiques, un précipité jaune de cyanure ferroso-vanadique qui est insoluble dans les acides, et devient vert à l'air.

Une dissolution de *cyanure ferrico-potassique* précipite de celle d'un sel vanadique, une gelée verte de cyanure ferrico-vanadique.

Le *sulfhydrate ammonique* détermine dans les dissolutions vanadiques neutres un précipité brun-noir de sulfure de vanadium, qui est soluble dans un excès du réactif; la dissolution a une couleur pourpre foncée.

Le gaz *sulfide hydrique* ne fait point naître de précipité dans les dissolutions vanadiques, soit neutres, soit acides.

L'*infusion de noix de galle* communique aux dissolutions vanadiques une couleur bleue si foncée, qu'elles paraissent comme de l'encre. Lorsqu'on laisse la liqueur en repos, il s'y forme un volumineux précipité noir de tannate vanadique, au milieu d'un liquide translucide et un peu bleuâtre.

Les sels vanadiques, sous forme solide, sont d'un bleu foncé, quelques-uns cependant sont d'un bleu clair. La plupart d'entre eux se dissolvent dans l'eau. Les sous-sels et les sels anhydres sont bruns, mais donnent une couleur bleue à l'eau, en s'y dissolvant.

La manière dont l'oxide vanadique se comporte au chalumeau, étant semblable à celle de l'acide vanadique, sera indiquée plus bas à propos de ce corps.

Je dirai plus loin, en traitant de l'acide vanadique, comment on distingue les combinaisons de l'oxide vanadique d'autres substances.

39. Oxide chromique.

L'hydrate chromique est gris-verdâtre, et l'oxide fortement desséché est vert. Il se dissout aisément dans les acides, et la dissolution, même étendue, a une couleur verte d'émeraude foncée : cependant elle paraît violette quand on la regarde par transmission à la lumière artificielle. L'hydrate chromique perd son eau lorsqu'on le chauffe. Quand il commence à rougir, il laisse apercevoir un vif dégagement de lumière. Sa couleur est alors d'un vert foncé. Après avoir été rougi, il est insoluble dans les acides, excepté dans l'acide sulfurique, qui le dissout avec le secours de la chaleur.

Les dissolutions de l'oxide chromique dans les acides, et celles des sels chromiques dans

l'eau, se comportant de la manière suivante avec les réactifs.

Une dissolution de *potasse* qu'on y verse en petite quantité produit un précipité vert clair d'hydrate chromique, qui à froid se dissout aisément et complètement dans un excès du réactif. La couleur de la dissolution est alors verte, ordinairement comme celle de la dissolution chromique avant l'addition de la potasse. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution, l'oxide chromique tout entier se précipite avec une couleur verte, et la liqueur qui le surnage est limpide comme de l'eau. Ce précipité paraît également vert à la lumière artificielle.

L'*ammoniaque* détermine, dans les dissolutions chromiques, un précipité gris bleu d'hydrate chromique, qui a une teinte de violet. Ce précipité paraît entièrement violet à la lumière artificielle. La liqueur qui le surnage est rougeâtre, et contient encore quelques traces d'oxide chromique, qui peuvent en être précipitées par une digestion prolongée ou aussi par l'élévation de la température jusqu'à l'ébullition.

Une dissolution de *carbonate potassique* donne, dans la dissolution chromique, un précipité vert clair d'hydrate chromique contenant un peu d'acide carbonique. Le précipité devient presque bleu par l'effet d'un repos prolongé, et semble violet à la lumière artificielle. Mais une très-grande partie de ce précipité se redissout dans un excès du réactif, de sorte qu'alors la liqueur qui le surnage est verte et plus tard paraît bleuâtre. L'oxide précipité se dissout complètement dans un très-grand excès du réactif, et l'ébullition ne précipite rien de cette dissolution.

Une dissolution de *bicarbonate potassique* produit un précipité vert clair, dont la composition est analogue à celle du précipité obtenu par une dissolution de carbonate potassique. La liqueur qui le surnage est verdâtre. Par l'effet du repos, ce précipité et cette liqueur deviennent bleuâtres. Le précipité paraît violet à la lumière artificielle.

Une dissolution de *carbonate ammoniacal* se comporte de même.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit un précipité vert clair de phosphate chromique dans la dissolution chromique neutre.

Les dissolutions d'*acide oxalique*, de *cyanure ferroso-potassique* et de *cyanure ferrico-potassique* ne produisent pas de précipité dans les dissolutions chromiques.

Une dissolution de *chromate potassique* colore une dissolution chromique acide en brun-jaune foncé. Si l'on ajoute de l'ammoniaque, il se forme ensuite un précipité brun-jaune de chromate chromique, tandis que la liqueur qui surnage reste teinte en brun-jaune. Une dissolution de chromate potassique qu'on verse dans une dissolution neutre d'oxide chromique, y détermine sur-le-champ un précipité jaune de chromate chromique, et la liqueur qui surnage est colorée en brun-jaune.

Une dissolution d'*iodure potassique* donne, dans une dissolution chromique neutre, un précipité vert-blanchâtre d'iodure chromique, qui est soluble dans l'acide hydrochlorique.

Le *sulfhydrate ammonique* produit, dans une dissolution chromique neutre, un précipité verdâtre d'oxide chromique, qui peut contenir un peu de sulfure chromique.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* ne détermine pas de précipité dans les dissolutions chromiques acides et neutres.

Les sels chromiques neutres qui sont solubles dans l'eau rougissent le papier de tournesol.

Les sels chromiques solubles dans l'eau se décomposent quand on les fait rougir.

Les sels chromiques insolubles dans l'eau se dissolvent pour la plupart dans les acides, quand ils n'ont point été rougis. Les dissolutions de ces combinaisons se comportent souvent comme les dissolutions acides de l'oxide chromique pur; de manière que, dans bien des cas, on court le risque de ne pas faire attention à l'acide avec lequel l'oxide chromique formait des combinaisons insolubles dans l'eau. Cependant on ne tarde pas, en ayant recours au chalumeau, à se convaincre de la présence de l'oxide chromique dans ces combinaisons.

Au *chalumeau*, l'oxide chromique et ses combinaisons se reconnaissent très-aisément à la belle couleur verte d'émeraude qu'ils communiquent aux flux. La couleur des flux est également verte dans la flamme intérieure et dans la flamme extérieure, du moins pour le sel de phosphore : ce caractère sert à distinguer, au chalumeau, l'oxide chromique de l'oxide cuivrique. (*Berzélius* : sur l'emploi du chalumeau, p. 115.)

—

La plupart des combinaisons de l'oxide chromique, à l'état sec, se distinguent aisément, au chalumeau, même lorsqu'elles sont réduites aux moindres traces, du plus grand nombre des combinaisons dont il a été parlé précédemment. Quand elles sont dissoutes, on les reconnaît à la couleur verte de leurs dissolutions. Celles-ci se distinguent encore des dissolutions vertes d'autres substances parce que la dissolution du sulfide hydrique n'y fait point naître de précipité et en général n'y détermine aucun changement. L'oxide chromique a beaucoup de ressemblance avec l'oxide uraneux, tant dans ses dissolutions que dans sa manière de se comporter au chalumeau, mais la dissolution uraneuse jaunit par l'acide nitrique qui lui abandonne de l'oxigène, et après la réaction duquel elle contient de l'oxide uranique. D'ailleurs elle diffère encore d'une dissolution chromique par la manière dont elle se comporte avec les dissolutions d'acide oxalique, de cyanure ferroso-potassique et de sulfhydrate ammonique.

La présence de substances organiques non volatiles s'oppose à ce que l'oxide chromique soit précipité de ses dissolutions par les alcalis.

—

En traitant des acides je parlerai du plus haut degré d'oxidation du chrome, l'*acide chromique*.

30. OXIDE TELLURIQUE.

A l'*état de pureté*, l'oxide tellurique a une couleur blanche. Il fond à une chaleur qui n'est point très-forte, en une masse qui paraît jaune tant qu'elle est chaude, mais qui est blanche après le refroidissement, et qui, à une chaleur plus considérable se dissipe complètement, sous la forme d'une fumée blanche, sans donner de sublimé cristallin. L'oxide tellurique n'est volatil qu'à une température supérieure à celle qu'exige pour se volatiliser l'oxide antimonique, qui lui ressemble sous certains rapports. Il se réduit aisément lorsqu'on le traite par du charbon.

L'oxide tellurique se dissout difficilement dans l'acide nitrique; celui-ci en dissout davantage à chaud qu'à froid, cependant l'oxide s'en sépare pour la plus grande partie lorsque la liqueur vient à se refroidir. Il est très-soluble dans l'acide hydrochlorique; la dissolution saturée devient laiteuse quand on l'étend d'eau, tout comme il arrive à celle de l'oxide antimonique dans l'acide hydrochlorique. Lorsqu'on ajoute de l'acide hydrochlorique, le précipité blanc et caséeux auquel l'eau avait donné naissance se redissout. La dissolution nitrique de l'oxide tellurique ne devient pas laiteuse quand on y verse de l'eau. La dissolution claire de cet oxide dans l'acide hydrochlorique et sa dissolution dans l'acide nitrique se comportent de la manière suivante avec les réactifs :

Une dissolution de *potasse* y produit un précipité blanc d'oxide tellurique, qui se dissout complètement dans un excès du réactif.

L'*ammoniaque*, ainsi qu'une dissolution de *carbonate potassique*, de *bicarbonate potassique* et de *carbonate ammoniacal*, se comportent avec la dissolution tellurique de même qu'une dissolution de potasse pure. La dissolution tellurique traitée par le carbonate potassique en excès, devient quelquefois verdâtre par l'effet d'un repos prolongé, mais cette couleur s'efface par l'action de la chaleur, quoiqu'elle reparaisse après le refroidissement.

Une dissolution de *phosphate sodique* produit un précipité blanc de phosphate tellurique, même dans une dissolution un peu acide d'oxide tellurique par l'acide hydrochlorique.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne fait point naître de précipité.

Les dissolutions de *cyanure ferroso-potassique* et de *cyanure ferrico-potassique* sont dans le même cas que la précédente.

Le *sulfhydrate ammonique* qu'on verse dans une dissolution tellurique saturée avec de l'alcali, donne un précipité brun de sulfure de tellure, qui, en grande masse, paraît presque noir. Ce précipité se redissout avec beaucoup de facilité dans un excès du réactif.

La dissolution ou un courant de gaz *sulfide hydrique* détermine sur-le-champ, dans une dissolution tellurique acide, un précipité brun de sulfure de tellure qui, sous le rapport de la couleur, a de la ressemblance avec celui que le gaz sulfide hydrique fait naître dans les dissolutions stanneuses.

Une dissolution d'*acide sulfureux* ou d'un *sulfite alcalin* fait naître dans la dissolution tellurique acide un précipité noir de tellure métallique.

Une baguette de *zinc métallique* qu'on plonge dans les dissolutions de tellure, le précipite à l'état métallique, sous la forme d'une volumineuse masse noire.

La plupart des sels telluriques se décomposent et se volatilisent quand on les fait rougir au feu.

Les combinaisons de l'oxide tellurique qui sont insolubles dans l'eau se dissolvent pour la plupart dans l'acide hydrochlorique. L'oxide tellurique peut être précipité de cette dissolution par le gaz sulfide hydrique, et l'on peut aussi retrouver dans la liqueur séparée du sulfure de tellure par la filtration, la substance qui était auparavant combinée avec l'oxide tellurique, à moins qu'elle n'ait été précipitée par le gaz sulfide hydrique.

Au *chalumeau*, l'oxide tellurique se reconnaît à la facilité extrême avec laquelle il se réduit sur du charbon, dans la flamme intérieure : le métal réduit se volatilise très-aisément, en s'oxidant de nouveau, et couvre alors le charbon d'une fumée blanche. Pour distinguer au chalumeau l'oxide tellurique de l'oxide antimonique, il faut le chauffer dans un tube de verre ouvert aux deux extrémités. L'oxide tellurique se sublime à la partie supérieure du tube, sous la forme d'une fumée blanche, qui, là où on la chauffe, se fond en gouttelettes, phénomène qu'on ne parvient cependant à bien observer que quand la couche de sublimé n'était pas trop mince. L'oxide antimonique sublimé de la même manière dans un tube de verre ouvert aux deux bouts, prend bien aussi la forme d'une fumée blanche, mais celle-ci peut être chassée d'un point dans un autre par l'action de la chaleur. (*Berzélius : sur l'emploi du chalumeau*, p. 110.)

—

Les dissolutions de l'oxide tellurique se reconnaissent aisément à la manière dont elles se comportent avec le gaz sulfide hydrique, ainsi qu'au précipité brun qu'y produit le sulfhydrate ammonique, et qui est très-soluble dans un excès du réactif; car il n'y a que celles de l'oxide

stanneux avec lesquelles on pourrait les confondre sous ce rapport. Il est bien vrai que le sulfhydrate ammonique détermine également un précipité brun dans les dissolutions stanneuses, mais ce précipité est beaucoup moins soluble dans un excès du réactif. Les dissolutions stanneuses diffèrent encore des dissolutions telluriques par leur manière de se comporter avec l'ammoniaque, avec les carbonates alcalins, et surtout avec une dissolution d'or (p. 49). En général l'oxide tellurique diffère par sa volatilité de presque tous les autres oxides dans les dissolutions desquels le sulfhydrate ammonique détermine un précipité susceptible d'être dissous par un excès du réactif. On le distingue de l'oxide antimonique, au chalumeau, par les caractères qui ont été indiqués plus haut, et, dans ses dissolutions, par la couleur différente qu'affecte le précipité dû à l'action du gaz sulfide hydrique.

—

II. DES ACIDES.

A. OXACIDES.

I. ACIDES DU SOUFRE.

1°. ACIDE SULFURIQUE.

A l'état de pureté et anhydre, l'acide sulfurique est une masse tenace et semblable à de l'asbeste, qui répand une fumée très-épaisse à l'air. Cet acide sec ne peut à coup sûr se rencontrer que très-rarement dans les analyses. L'acide sulfurique aqueux tantôt est fumant (huile de vitriol de Saxe), et alors il dépose très-facilement des cristaux quand la température baisse un peu, tantôt, et c'est sous cette forme qu'on le rencontre le plus souvent, il ne fume point (huile de vitriol anglaise), et il a une consistance huileuse. A l'état de pureté, l'acide sulfurique, tant celui qui fume, que celui qui ne fume pas, est incolore, cependant le premier a fréquemment une couleur brunâtre, provenant d'une très-petite quantité de matières organiques. Cet acide ne bout qu'à une température bien plus élevée que celle qu'exige l'eau, il ne se décompose point par l'ébullition, exerce une violente action destructive sur les matières organiques, et attire l'humidité de l'air. De la chaleur se développe quand on le mêle avec de l'alcool ou avec de l'eau.

L'acide sulfurique forme avec les bases des sels, parmi lesquels les sursulfates et les sulfates neutres sont tous solubles dans l'eau, à l'exception des combinaisons de l'acide sulfurique avec la baryte, la strontiane, l'oxide plombique et la chaux, qui sont les unes très-peu solubles, les autres insolubles dans l'eau, et qui ne se dissolvent pas non plus dans un excès d'acide. Les sous-sulfates sont presque tous insolubles dans l'eau, mais ils se dissolvent dans les acides étendus. Les sulfates neutres sont insolubles dans l'alcool fort, à l'exception des combinaisons de l'acide sulfurique avec l'oxide ferrique, l'oxide chromique et un petit nombre d'autres bases qui contiennent une grande proportion d'oxigène.

La présence de l'acide sulfurique se reconnaît très-facilement, soit quand l'acide est à l'état de liberté, soit dans les sels solubles par l'eau, à ce que, même dans des dissolutions fort étendues, l'addition des dissolutions des *sels barytiques*, parmi lesquels le chlorure barytique est celui qui convient le mieux dans la plupart des cas, produit un précipité blanc de sulfate barytique, qui ne se dissout point lorsqu'on verse dans la liqueur un acide libre, addition pour laquelle on donne généralement la préférence à l'acide hydrochlorique. Lorsqu'on a versé de l'acide hydrochlorique ou de l'acide nitrique dans la dissolution d'un sel qu'on examine, il faut encore remarquer que, si l'on ajoute ensuite une dissolution concentrée de chlorure ou de nitrate barytique, il peut se produire un précipité blanc de chlorure ou de nitrate barytique, qui est fort peu soluble dans les acides libres, cependant lorsqu'on ajoute de l'eau, ce précipité se dissout complétement. Comme à l'exception de l'acide sélénique l'acide sulfurique est le seul acide qui produise avec la baryte une combinaison complétement insoluble dans l'eau et dans les acides étendus, il est très-facile de reconnaître l'acide sulfurique dans une liqueur au moyen de la dissolution d'un sel barytique, et de le distinguer d'autres acides.

Les dissolutions des *sels plombiques* déterminent aussi, dans les dissolutions de l'acide sulfurique ou des sulfates, un précipité blanc de sulfate plombique, qui diffère des précipités blancs analogues contenant de l'oxide plombique, en ce qu'il ne se dissout point dans l'acide nitrique étendu. Cependant il n'est pas à beaucoup près aussi facile de découvrir à l'aide des dissolutions de sels plombiques qu'avec celles des sels barytiques, des quantités très-faibles de sulfates tenues en solution dans un liquide.

Les dissolutions dans l'eau de l'acide sulfurique et celles des sulfates auxquelles on a ajouté un acide libre, ne sont point troublées par la dissolution du *sulfide hydrique*, quand l'acide ne se trouve point combiné avec une base susceptible d'être précipitée par ce réactif.

Pour découvrir la présence de l'acide sulfurique dans les sulfates insolubles dans l'eau, si ces derniers sont des sous-sels, on commence par les dissoudre dans de l'acide hydrochlorique étendu, et après avoir ajouté de l'eau à la liqueur, on y verse une dissolution de chlorure barytique, qui en précipite du sulfate barytique insoluble.

Mais pour reconnaître la présence de l'acide sulfurique dans les sulfates qui sont insolubles ou du moins très-peu solubles dans l'eau et les acides, par exemple dans les sulfates barytique, strontianique, calcique et plombique, il faut faire bouillir ces sels avec une dissolution de

carbonate potassique ou sodique ; ensuite on filtre la liqueur, pour la séparer de ce qui ne s'est point dissous, on la sursature avec de l'acide hydrochlorique, puis on y verse une dissolution de chlorure barytique, qui y fait naître un précipité blanc de sulfate barytique, lorsque la combinaison insoluble contenait de l'acide sulfurique.

Les sulfates neutres ne se décomposent point à la chaleur, quand ils ont pour base un alcali ou de la baryte, de la strontiane, de la chaux, de l'oxide plombique ou de la magnésie. Les sulfates qui ont pour base l'oxide manganeux, l'oxide zincique, l'oxide cobaltique, l'oxide niccolique, l'oxide cadmique et l'oxide cuivrique, ne se décomposent qu'à une très-forte chaleur ; cependant la décomposition n'a souvent lieu que d'une manière incomplète, du moins quand le sel est en grande quantité. Les combinaisons de l'acide sulfurique avec l'alumine, l'oxide ferrique, l'oxide stannique, et même aussi avec les oxides ferreux et stanneux, se décomposent plus facilement quand on les chauffe au contact de l'air, et laissent de l'oxide pur. Celle de l'acide sulfurique avec l'oxide argentique laisse de l'argent pur, quand on la fait rougir. Celles de cet acide avec les oxides mercureux et mercurique ne laissent aucun résidu.

Les dissolutions des combinaisons neutres de l'acide sulfurique avec les alcalis, la chaux, la magnésie et l'oxide argentique n'altèrent point la couleur du papier de tournesol bleu. Celles des combinaisons neutres de cet acide avec les autres bases, rougissent ce papier.

La présence de l'acide sulfurique dans les sulfates, surtout dans ceux qui n'ont pas pour base un oxide métallique proprement dit, qu'ils soient d'ailleurs solubles ou insolubles, se reconnaît de la manière suivante au *chalumeau* : on en met une petite quantité sur un globule limpide et incolore obtenu en faisant fondre de la soude et de la silice ensemble sur du charbon, et on chauffe le tout à la flamme intérieure; le globule devient d'un brun foncé, ou, si l'acide sulfurique était en petite quantité, prend une couleur rouge par le refroidissement. On peut aussi faire fondre un peu de sulfate avec de la soude sur du charbon, à la flamme intérieure, et déposer la masse rouge sur une feuille d'argent; si alors on l'humecte un peu, la feuille d'argent devient noire ou d'un jaune foncé à l'endroit où elle était en contact avec cette masse. (*Berzélius*, sur l'emploi du chalumeau, p. 157).

Lorsque les sulfates ont pour base un oxide métallique, la présence de l'acide sulfurique s'y trahit déjà la plupart du temps au chalumeau, par l'odeur d'acide sulfureux qu'ils exhalent dès qu'on les fait rougir sur du charbon. Mais on procède d'une manière plus sûre en faisant rougir une petite quantité du sel sur du charbon pour dissiper l'eau de cristallisation, le pulvérisant ensuite dans un petit mortier, et le mêlant avec un peu de charbon en poudre ; on chauffe alors le mélange à la flamme du chalumeau, dans un petit tube de verre scellé à l'une de ses extrémités, ce qui dégage une grande quantité d'acide sulfureux, qu'on reconnaît non-seulement à son odeur, mais encore à la propriété qu'il a de blanchir une bandelette de papier de Fernambouc humide introduite dans la partie supérieure du tube.

Les combinaisons de l'acide sulfurique avec les alcalis et les terres ne répandent pas l'odeur de l'acide sulfureux, quand on les traite de la même manière avec du charbon.

—

La manière dont l'acide sulfurique et les sulfates se comportent avec une dissolution de baryte, est tellement caractéristique, qu'elle ne permet de confondre cet acide avec aucun autre, si ce n'est avec l'acide sélénique, dont il sera question plus loin.

—

Lorsqu'il se trouve des *substances organiques* dans la dissolution, il arrive fort souvent qu'une partie au moins de l'acide sulfurique libre qu'elle contient subit un changement, et qu'ensuite elle n'est point précipitée par la dissolution des sels barytiques. C'est ce qui a lieu, par exemple, quand l'acide sulfurique a été mêlé avec de l'alcool ou avec d'autres substances dont l'hydrogène carboné est le premier principe constituant.

—

2°. Acide hyposulfurique.

L'acide hyposulfurique ne peut que rarement se présenter, dans des analyses chimiques, à l'état de pureté et dissous dans l'eau. Il est alors incolore, et exerce une réaction acide fort énergique. Lorsqu'on cherche à le concentrer beaucoup par l'évaporation, il se décompose; du gaz acide sulfureux se dégage, et il reste de l'acide sulfurique. Cet acide forme des sels solubles avec toutes les bases salifiables ; ce qui fait que les dissolutions barytiques, strontianiques, calciques et plombiques ne produisent de précipité, ni dans ses dissolutions aqueuses, ni dans les dissolutions aqueuses de ses sels. Si l'on voit survenir alors un précipité, c'est une preuve que la liqueur contenait en même temps de l'acide sulfurique.

Les dissolutions aqueuses de l'acide hyposulfurique se comportent de même que celles de ses sels. Il y a plusieurs moyens qui le font très-aisément découvrir dans ces dernières.

Quand on verse de l'*acide hydrochlorique* dans la dissolution d'un hyposulfate, il ne se manifeste aucun changement à froid. Mais si l'on

fait bouillir la dissolution avec cet acide, une décomposition a lieu; il s'exhale bien manifestement une odeur d'acide sulfureux, et la liqueur contient ensuite de l'acide sulfurique, dont la présence est facile à reconnaître au moyen d'une dissolution d'un sel barytique. Dans cette opération, il ne se dépose pas la moindre trace de soufre. Si l'acide hyposulfurique était combiné dans la dissolution avec de la baryte, de la strontiane, de l'oxide plombique ou de la chaux, l'ébullition avec l'acide hydrochlorique fait naître un précipité insoluble, ou, dans le dernier cas, très-peu soluble, qui est dû à une combinaison d'acide sulfurique avec ces bases.

Le changement produit par l'acide hydrochlorique s'obtient plus facilement encore au moyen de l'*acide sulfurique*. Ce dernier acide ne produit non plus aucune réaction à froid, si ce n'est qu'il détermine un précipité insoluble quand l'acide hyposulfurique était uni à une base avec laquelle l'acide sulfurique forme un sel insoluble; mais, quand on chauffe le mélange, il se dégage une odeur bien prononcée d'acide sulfureux, qui est plus sensible dans ce cas que quand on a opéré avec de l'acide hydrochlorique.

Lorsqu'on verse, à froid, de l'acide hydrochlorique dans la dissolution d'un hyposulfate, et qu'on ajoute ensuite une dissolution de *sulfide hydrique* à la liqueur, il ne se sépare point de soufre, même après un long laps de temps, pourvu que l'opération soit faite à l'abri du contact de l'air; mais pour peu qu'on ait fait bouillir la dissolution de l'hyposulfate avec l'acide hydrochlorique, celle de sulfide hydrique qu'on y ajoute ensuite, produit sur-le-champ un trouble laiteux considérable, dû à du soufre mis en liberté, parce qu'il se trouve alors de l'acide sulfureux dans la liqueur.

Quand on a versé de l'acide hydrochlorique, à froid, dans la dissolution d'un hyposulfate, et qu'on ajoute ensuite une dissolution d'un métal facilement réductible, par exemple, une dissolution de chlorure aurique, il ne se précipite point non plus de métal à froid, mais il s'en précipite à la faveur de l'ébullition, parce qu'alors il se forme de l'acide sulfureux, qui détermine la réduction.

Lorsqu'on traite la dissolution d'un hyposulfate par l'*acide nitrique* à froid, elle n'éprouve aucun changement. Mais, dès qu'on fait bouillir le tout, il se dégage des vapeurs jaunes d'acide nitreux, tandis que l'acide hyposulfurique se convertit en acide sulfurique, et il se produit même alors une fois plus de ce dernier qu'il n'en faut pour saturer la base avec laquelle l'acide hyposulfurique était combiné. Aussi, quand on fait bouillir la dissolution d'hyposulfate barytique avec de l'acide nitrique, se forme-t-il du sulfate barytique insoluble, et la liqueur qu'on sépare de ce sel par la filtration contient-elle encore de l'acide sulfurique libre.

Les hyposulfates sous forme solide se reconnaissent aisément à ce qu'il suffit d'en chauffer même une très-faible quantité dans un tube de verre soufflé en boule à l'une de ses extrémités, sur une petite lampe à esprit-de-vin, pour qu'une forte odeur d'acide sulfureux se dégage: il reste alors dans le tube un sulfate neutre, lorsqu'on a chauffé assez long-temps. Les hyposulfates ne noircissent point par l'action de la chaleur.

Au *chalumeau*, les hyposulfates se comportent de même que les sulfates, quand on les fait fondre avec un globule de soude et de silice; ils agissent aussi de la même manière qu'eux sur une feuille d'argent, quand on les y dépose après les avoir fondus avec de la soude sur du charbon (p. 59).

—

On reconnaît les hyposulfates dans leurs dissolutions à ce que, quand on les chauffe avec des acides, ils se convertissent en sulfates et en acide sulfureux. Sous forme solide, ils se trahissent aisément par leur manière de se comporter lorsqu'on les chauffe.

—

3° ACIDE SULFUREUX.

A l'état de pureté, l'acide sulfureux est un gaz doué d'une odeur particulière et suffocante, au moyen de laquelle on en peut découvrir aisément même les plus faibles quantités. Lorsqu'on le soumet à un froid intense et à une forte pression, on parvient à l'obtenir sous la forme d'un liquide de couleur blanche. Le gaz décolore le papier de Fernambouc humide.

L'acide sulfureux est soluble dans l'eau, et se dissout en plus grande proportion dans l'alcool. Les dissolutions ont l'odeur suffocante qui caractérise l'acide gazeux, et décolorent le papier de Fernambouc. Mais lorsqu'elles restent exposées à l'air pendant long-temps, l'acide sulfureux qu'elles contiennent se convertit, totalement ou partiellement, en acide sulfurique.

Les dissolutions de l'acide sulfureux perdent leur odeur quand on les fait bouillir long-temps, parce qu'alors l'acide se volatilise. Elles la perdent également lorsqu'on y fait digérer du suroxide plombique, parce que l'excès d'oxigène de ce dernier fait passer l'acide à un degré supérieur d'acidification, d'où résulte du sulfate plombique.

Les dissolutions des sulfites solubles n'exhalent pas l'odeur de l'acide sulfureux quand elles sont neutres, mais elles ont une saveur particulière. On les reconnaît à l'odeur d'acide sulfureux qu'elles répandent lorsqu'on y ajoute de l'acide hydrochlorique ou mieux encore de l'acide sulfurique. Si la dissolution du sulfite est très-concentrée, le gaz acide sulfureux se dégage avec effervescence, au moment où l'on y verse l'acide; la liqueur restante ne contient point d'acide sulfurique quand on s'est servi d'acide

hydrochlorique pour opérer la décomposition. Il ne se sépare également point de soufre pendant cette décomposition. Lorsqu'on verse de l'acide nitrique, à froid, dans la dissolution concentrée d'un sulfite, de l'acide sulfureux se dégage, mais si l'on fait bouillir le tout, il s'exhale des vapeurs jaunes-rougeâtres d'acide nitreux, et il se forme de l'acide sulfurique.

On reconnait aussi l'acide sulfureux, dans les dissolutions, en y ajoutant une dissolution de *sulfide hydrique*, qui donne lieu à un précipité laiteux blanc, de soufre. Si la liqueur contient un sulfite, le précipité de soufre ne paraît que lorsque, avant d'y verser la dissolution du sulfide hydrique, on y ajoute encore de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide hydrochlorique.

Lorsqu'on mêle les dissolutions des sulfites avec celles de quelques sels métalliques, et qu'ensuite on ajoute un acide plus fort, par exemple de l'acide hydrochlorique ou de l'acide sulfurique étendu, les métaux se trouvent réduits par là. Si c'est sur une dissolution de chlorure aurique qu'on opère ainsi, l'or se sépare même à froid. Mais si l'on agit sur une dissolution de nitrate argentique, le concours de la chaleur est nécessaire pour déterminer la réduction de l'argent, après qu'on a versé de l'acide sulfurique étendu dans la dissolution du sulfite. Lorsqu'on fait bouillir la dissolution d'un sel cuivrique avec celles des sulfites alcalins, l'oxide cuivrique est réduit à l'état d'oxide cuivreux, qui se combine avec l'acide sulfureux, et produit un volumineux précipité brun clair, lequel se décompose quand on ajoute de l'acide sulfurique étendu. Traitée de la même manière, une dissolution d'oxide tellurique dans l'acide hydrochlorique donne un précipité pulvérulent noir, de tellure métallique, et une dissolution d'acide sélénieux en fournit un rouge de cinabre, qui reste long-temps en suspension, et qui est du sélénium ; ce dernier précipité se réduit à un très-petit volume, et prend une couleur noire, quand on le fait bouillir.

L'acide sulfureux forme des sels solubles avec les alcalis. Ses combinaisons avec les terres sont insolubles dans l'eau, mais elles se dissolvent dans les acides. Voilà pourquoi une dissolution de *chlorure barytique* produit, dans les dissolutions neutres des sulfites, un précipité blanc, qui se dissout complètement dans l'acide hydrochlorique étendu. Mais quand la dissolution du sulfite est restée long-temps exposée à l'air, le précipité qu'une dissolution de chlorure barytique y fait naître n'est plus complètement soluble dans l'acide hydrochlorique. La dissolution de *chlorure calcique* y détermine également un précipité soluble dans l'acide hydrochlorique. Une dissolution d'un sel plombique en fait aussi naître un, qui se dissout complètement à froid dans l'acide nitrique, mais lorsque ensuite on fait bouillir le tout, il se dégage des vapeurs jaunes d'acide nitreux, et il se forme du sulfate plombique insoluble.

Les sulfites, sous forme solide, se reconnaissent à l'odeur d'acide sulfureux qu'ils répandent lorsqu'on verse dessus un acide, et à ce que, quand on les fait rougir dans un tube de verre soufflé en boule à l'une de ses extrémités, ils commencent ordinairement par entrer en fusion, après quoi ils se convertissent en un sulfure métallique et en sulfate. Lorsqu'on verse un acide étendu sur la masse, après qu'elle a été rougie, du gaz sulfide hydrique se dégage, et le sulfure métallique qui a été produit est de nature à pouvoir décomposer l'eau avec le concours d'un acide étendu, et par conséquent à pouvoir occasioner ainsi un dégagement de gaz sulfide hydrique.

Au chalumeau, les sulfites se comportent de même que les sulfates, quand on les traite avec un globule de soude et de silice, et quand, après les avoir fait fondre sur du charbon avec de la soude, on les projette sur une feuille d'argent (p. 80).

—

Les sulfites se reconnaissent aisément à l'odeur caractéristique d'acide sulfureux qu'ils exhalent quand on les traite par l'acide hydrochlorique ou par l'acide sulfurique étendu, et dont le développement n'est point accompagné d'une séparation de soufre. On les reconnaît aussi à ce qu'ils répandent une odeur d'acide sulfureux, sans qu'il se forme d'acide sulfurique, quand on chauffe leur dissolution avec de l'acide hydrochlorique. Ce dernier caractère les distingue des hyposulfates. On peut encore les distinguer très-bien de ces derniers par la manière dont leurs dissolutions se comportent avec celles du chlorure barytique, du chlorure calcique et des sels plombiques, ainsi qu'à celle dont eux-mêmes se comportent, sous forme solide, lorsqu'on les expose à une température élevée. Enfin les propriétés qui viennent d'être exposées établissent également une distinction bien prononcée entre eux et les autres sels.

—

4° Acide hyposulfureux.

Cet acide n'est à proprement parler point encore connu à l'état de pureté, ni même à celui de combinaison avec l'eau, attendu que, quand on cherche à le dégager des liens de la base, en traitant un de ses sels par un acide plus fort, il ne tarde pas à se décomposer.

Ses combinaisons avec la plupart des bases sont solubles dans l'eau. La combinaison de l'acide hypo-sulfureux avec la baryte est cependant difficile à dissoudre. Voilà pourquoi une dissolution de chlorure barytique développe, dans celles des hyposulfites très-solubles qui ne soient pas trop diluées, un précipité d'hyposulfite barytique, lequel se dissout complètement dans une grande quantité d'eau. Plusieurs moyens peuvent faire reconnaître l'acide hyposulfureux, dans les dissolutions des hyposulfites.

Lorsqu'on verse de l'*acide hydrochlorique* dans ces dissolutions, il se produit au bout de quelque temps un trouble laiteux, occasionné par du soufre mis à nu, et qui va toujours en augmentant, tandis qu'une odeur d'acide sulfureux se dégage. Si la dissolution de l'hyposulfite est concentrée, le soufre séparé prend une couleur jaune, même lorsque la décomposition par l'acide hydrochlorique a été opérée à froid. La décomposition des hyposulfites en soufre, qui se sépare, et en acide sulfureux, qui se dégage, a lieu lentement, et lors même qu'on chauffe continuellement le mélange, elle n'est point encore achevée au bout de quelques semaines pour peu que la quantité de sel ne soit pas très-faible, car, si après ce laps de temps on verse dans la dissolution décomposée par l'acide hydrochlorique une dissolution de nitrate argentique en excès, il se forme bien d'abord un précipité blanc de chlorure argentique, mais au bout d'un temps plus ou moins long, la couleur de ce précipité devient brune ou noire par suite de la formation de sulfure argentique.

Les hyposulfites subissent de la part d'autres acides le même changement que celui qui est produit en eux par l'acide hydrochlorique. L'acide nitrique, à froid, agit aussi de la même manière sur ces sels, mais lorsqu'on fait bouillir la liqueur, les hyposulfites absorbent de l'oxygène. Par ce moyen l'acide hyposulfureux se convertit en acide sulfurique tandis que du soufre devient libre et se sépare. En supposant que celui-ci se transforme également en acide sulfurique, l'oxidation complète de l'acide hyposulfureux produirait encore une fois autant d'acide sulfurique qu'il en faut pour neutraliser la base qui était combinée avec l'acide hyposulfureux.

Une dissolution de *nitrate argentique* produit, dans la dissolution d'un hyposulfite, un précipité qui, au premier moment, est blanc et consiste alors en hyposulfite argentique, mais qui ne tarde pas à devenir jaunâtre, puis brun et enfin noir; cet effet se montre d'autant plus rapidement qu'on élève la température jusqu'à l'ébullition. Le précipité noir est du sulfure argentique. La liqueur séparée de ce précipité par la filtration contient, à l'état d'acide sulfurique, la moitié du soufre de l'acide hyposulfureux; une dissolution de nitrate barytique y occasionne conséquemment un abondant précipité de sulfate barytique. Ces phénomènes se manifestent aussi bien lorsque la dissolution argentique que lorsque celle de l'hyposulfite est en excès. Lorsqu'on verse une dissolution de chlorure sodique ou potassique dans une dissolution de nitrate argentique pour produire du chlorure argentique, et qu'ensuite on ajoute une suffisante quantité de dissolution d'un hyposulfite, le chlorure argentique se redissout intégralement. Cette dissolution ne produit de sulfure argentique noir ni par un long repos ni par l'ébullition.

Une dissolution d'un *sel mercurique* ou de *chlorure mercurique*, ajoutée en grande quantité à celle d'un hyposulfite, y occasionne un précipité blanc, qui reste long-temps en suspension dans la liqueur et qui ne change de couleur ni par l'effet d'un repos prolongé ni par l'ébullition. Il consiste en une combinaison de sulfure mercurique avec le sel mercurique ou le chlorure mercurique employé. La liqueur séparée du précipité contient de l'acide sulfurique, et donne par conséquent un large précipité de sulfate barytique lorsqu'on vient à y ajouter une dissolution de chlorure barytique. Mais si l'on ajoute un grand excès de la dissolution de l'hyposulfite à une dissolution de sel ou de chlorure mercurique, le précipité qui se forme d'abord est blanc et consiste en hyposulfite mercurique; il ne tarde cependant pas à devenir jaune, puis brun et enfin noir, et cet effet se manifeste encore plus promptement lorsqu'on fait bouillir le tout. Le précipité noir est du sulfure mercurique; la liqueur, qui le surnage, contient de l'acide sulfurique.

Une dissolution de *nitrate mercureux* fait naître sur-le-champ un précipité noir dans celle de l'hyposulfite, aussi bien quand l'une que quand l'autre prédomine.

Une dissolution d'un *sel cuivrique* ou de *chlorure cuivrique* ne donne pas de précipité avec les dissolutions des hyposulfites. Cependant un long repos y fait paraître un trouble brun, en même temps il se précipite du chlorure cuivreux de la dissolution du chlorure cuivrique. Mais si l'on fait bouillir le mélange des deux liqueurs, il se forme très-promptement un précipité noir de sulfure cuivrique et la liqueur surnageante renferme de l'acide sulfurique.

L'ébullition n'altère pas, dans leurs dissolutions, la plupart des hyposulfites, et ce n'est l'hyposulfite calcique qui passe à l'état de sulfate et abandonne du soufre.

Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte de l'acide hydrochlorique sur les hyposulfites à l'état solide, il se dégage avec effervescence du gaz acide sulfureux qu'on peut aisément reconnaître à son odeur, lors même qu'on a opéré que sur une très petite quantité d'hyposulfite. Si c'est sur une feuille d'argent qu'on humecte ainsi le sel avec de l'acide hydrochlorique, l'argent noircit un peu, au bout de quelque temps, dans l'endroit où reposait la masse imbibée. Quand on chauffe les hyposulfites sur une lampe à esprit-de-vin, dans un tube de verre scellé à l'une de ses extrémités, ils se convertissent, comme les sulfites, en sulfure métallique et en sulfate; il se dégage en même temps un peu de sulfide hydrique, outre l'eau de cristallisation du sel, et un peu de soufre se sublime.

Au *chalumeau*, les hyposulfites se comportent comme les sulfates, tant avec un globule de soude et de silice, qu'avec une feuille d'argent sur laquelle on les projette après les avoir exposés, avec de la soude, sur du charbon, à l'action de la flamme intérieure (p. 80).

—

Les hyposulfites se distinguent tellement par leur manière de se comporter avec l'acide hydrochlorique et plusieurs autres acides, qu'il serait difficile de les confondre avec d'autres sels. Ils diffèrent des hyposulfates et des sulfites, parce que, quand on les décompose à l'aide d'un acide, ils dégagent bien de l'acide sulfureux, comme ces derniers, mais abandonnent simultanément du soufre.

2. ACIDES DU SÉLÉNIUM.

1° ACIDE SÉLÉNIQUE.

L'acide sélénique à l'état d'hydrate est un liquide incolore, de consistance oléagineuse, qu'on peut chauffer jusqu'à 280 degrés C., sans qu'il se décompose. Lorsqu'on le soumet à une température plus élevée, il se convertit en oxygène et en acide sélénieux. Quand il est concentré, et qu'on le mêle avec de l'eau, il s'échauffe, comme fait l'acide sulfurique en pareil cas.

La dissolution de l'acide sélénique dans l'eau n'est point décomposée par le gaz *sulfide hydrique*. Mais lorsqu'on fait bouillir de l'acide sélénique aqueux avec de l'acide *hydrochlorique*, il se décompose, de l'acide sélénieux est formé, tandis qu'il se dégage du chlore gazeux, qu'on peut aisément reconnaître à son odeur et à l'action décolorante qu'il exerce sur un papier de tournesol humide suspendu au-dessus de la liqueur. Voilà pourquoi un mélange d'acide hydrochlorique et d'acide sélénique dissout l'or et le platine comme fait l'eau régale.

L'acide sélénique aqueux, de même que la plupart des acides aqueux, dissout le zinc et le fer, avec dégagement de gaz hydrogène : il a aussi la propriété de dissoudre l'or, mais le platine ne s'y dissout point.

Avec les bases, l'acide sélénique forme des sels qui ont la plus grande analogie avec les sulfates correspondans. Les sursélénïates et les séléniates neutres sont solubles dans l'eau, à l'exception des combinaisons de l'acide sélénique avec la baryte, la strontiane, la chaux et l'oxide plombique, qui sont les unes très peu solubles, les autres insolubles dans ce liquide, et qui, de même que les sulfates correspondans, ne se dissolvent pas non plus à froid dans un acide libre. C'est pourquoi la dissolution d'un sel barytique peut tout aussi bien servir à constater la présence de l'acide sélénique dans sa dissolution aqueuse ou dans les dissolutions de ses sels, que celle de l'acide sulfurique; seulement, pour se convaincre de l'insolubilité du précipité dans les acides libres, il faut ajouter à la liqueur, non de l'acide hydrochlorique, mais de l'acide nitrique.

Quand on fait bouillir long-temps les dissolutions des séléniates avec de l'acide *hydrochlorique*, ils dégagent du chlore gazeux, comme le fait l'acide sélénique lui-même, et l'acide sélénique qu'elles contiennent se transforme en acide sélénieux.

Les dissolutions des séléniates, non plus que l'acide sélénique aqueux, ne sont précipitées ni par celle du *sulfide hydrique* ni par un courant de gaz *sulfide hydrique*, à moins qu'elles ne contiennent un oxide métallique susceptible d'être précipité par ce dernier à l'état de sulfure métallique. Cependant, lorsque, avant de traiter la dissolution du sel par le gaz sulfide hydrique, on l'a fait bouillir pendant long-temps avec de l'acide hydrochlorique, le gaz sulfide hydrique lui fait ensuite éprouver le même genre de décomposition qu'à l'acide sélénieux (p. 84).

Les dissolutions des séléniates ne sont pas plus décomposées que ne l'est l'acide sélénique étendu lui-même par une dissolution d'acide *sulfureux* dans l'eau. La décomposition a lieu néanmoins lorsque préalablement on les a fait bouillir pendant long-temps avec de l'acide hydrochlorique; l'acide sélénique est alors converti en acide sélénieux, et il subit le même genre de décomposition que ce dernier (p. 84).

La présence de l'acide sélénique dans les séléniates non susceptibles d'être dissous par l'eau et par les acides, peut être constatée de la même manière que celle de l'acide sulfurique dans les sulfates correspondans (p. 59); mais comme, en faisant bouillir les séléniates insolubles avec de l'acide hydrochlorique, on peut convertir leur acide sélénique en acide sélénieux, l'existence du premier de ces deux acides est plus facile alors à reconnaître que celle de l'acide sulfurique. Les séléniites étant presque tous solubles dans les acides, la réduction a eu lieu d'une manière complète, lorsque la combinaison s'est dissoute dans de l'acide hydrochlorique. Cependant si l'acide sélénique se trouvait combiné avec de l'oxide plombique, comme alors il se produit du chlorure plombique, la dissolution ne peut point être complète.

Quand on mêle les séléniates sous forme solide avec du chlorure ammonique, et qu'on fait chauffer le mélange, il se sublime du sélénium.

Au *chalumeau*, les séléniates se comportent comme les sulfates, soit avec un globule de soude et de silice, soit avec une feuille d'argent sur laquelle on les projette après les avoir traités avec de la soude, sur du charbon, à la flamme intérieure (p. 59). Quand on fait fondre ces sels sur du charbon avec de la soude, à la flamme intérieure, ils exhalent l'odeur de raifort qui caractérise le sélénium.

—

L'acide sélénique, soit libre, soit contenu dans les dissolutions des séléniates, ne peut être confondu qu'avec l'acide sulfurique, à cause de la manière dont il se comporte avec la dissolution d'un sel barytique; mais il s'en distingue par son action sur l'acide hydrochlorique, que l'acide sulfurique ne peut point décomposer.

—

2°. Acide sélénieux.

On obtient l'acide sélénieux en faisant dissoudre du sélénium dans de l'eau régale ou dans de l'acide nitrique. A l'état de pureté, et quand il est aqueux, il forme des cristaux qui ressemblent au nitrate potassique, et, à une température inférieure de quelques degrés au point d'ébullition de l'acide sulfurique, il se sublime, sans subir de décomposition, sous la forme d'une masse cristalline anhydre. Cet acide est très-soluble dans l'eau; sa dissolution concentrée dans l'eau chaude cristallise par le refroidissement. Il se dissout aussi dans l'alcool.

Parmi les sélénites, ceux qui ont pour base un alcali sont tous solubles dans l'eau. Les combinaisons neutres de l'acide sélénieux avec les terres et les oxides métalliques, sont, les unes insolubles, les autres très-peu solubles dans ce liquide. Cependant les acides libres en opèrent la dissolution, quoique plusieurs y soient également très-peu solubles, ou même presque insolubles, comme il arrive entr'autres aux sélénites plombique et argentique traités par l'acide nitrique. Les sursélénites paraissent être tous très-solubles dans l'eau.

Les sélénites neutres solubles sont précipités par les dissolutions des sels *barytiques*; mais le précipité de sélénite barytique se redissout dans les acides libres.

Les dissolutions des sélénites dans l'eau ou dans les acides, et celle de l'acide sélénieux lui-même, ne subissent aucun changement quand on les fait bouillir avec de l'*acide hydrochlorique*.

La dissolution du *sulfide hydrique* ou un courant de ce gaz produit, dans l'acide sélénieux étendu, ainsi que dans les dissolutions des sélénites rendues acides par de l'acide hydrochlorique ou par tout autre, quand ces liqueurs ne contiennent point d'oxide métallique précipitable de la dissolution acide par le gaz sulfide hydrique, un précipité jaune citrin de sulfure de sélénium, qui devient jaune foncé ou presque rougeâtre lorsqu'on chauffe la liqueur. Si l'on verse du *sulfhydrate ammonique* dans la dissolution d'un sélénite alcalin neutre, il se forme également un précipité jaune de sulfure de sélénium, mais qui est très-soluble dans un excès du réactif.

Quand on verse une dissolution aqueuse d'*acide sulfureux* dans la dissolution aqueuse de l'acide sélénieux, ou dans une dissolution soit aqueuse, soit acide, d'un sélénite, l'acide sélénieux se réduit, le sélénium mis en liberté trouble au bout de quelque temps la liqueur, il se sépare sous la forme d'une poudre d'un rouge cinnabarin, qui reste long temps en suspension, trouble le liquide, et le colore en rouge, plus tard, des flocons rouges se déposent. Si l'on soumet la liqueur à une ébullition prolongée, les particules du sélénium réduit se réunissent, deviennent noires et occupent alors un très-petit volume. La réduction de l'acide sélénieux a lieu de la même manière, et mieux encore, quand on verse peu à peu dans sa dissolution, ou dans celle d'un sélénite, la dissolution d'un sulfite; alors cependant, si la dissolution du sélénite est neutre, il faut préalablement y ajouter un acide, afin de la rendre acide.

Une baguette de *zinc métallique* qu'on plonge dans la dissolution de l'acide sélénieux, ou dans les dissolutions des sélénites rendues un peu acides par l'addition d'un acide, en précipite le sélénium, cependant la précipitation ne s'opère pas complètement. Le zinc se couvre d'abord d'une couche couleur de cuivre, et plus tard le sélénium précipité se sépare sous la forme de flocons rouges, bruns et noirâtres.

La présence de l'acide sélénieux dans les sélénites insolubles par l'eau qu'on a dissous dans l'acide hydrochlorique, se reconnaît à la manière dont cette dissolution acide se comporte avec le gaz sulfide hydrique et avec l'acide sulfureux. Lorsque les sélénites contiennent des oxides métalliques qui sont aussi précipités par ces deux réactifs, il faut séparer ces oxides de l'acide sélénieux, en traitant les sels par le sulfhydrate ammonique, ou par d'autres moyens, l'acide hydrochlorique ajouté ensuite à la dissolution dans le sulfhydrate ammonique précipite du sulfide sélénique. Quand les sélénites insolubles dans l'eau le sont également dans l'acide hydrochlorique, il faut les dissoudre dans l'acide nitrique.

Lorsqu'on mêle les sélénites, sous forme solide, avec du chlorure ammonique, et qu'on chauffe le tout dans une petite cornue, on obtient un sublimé de sélénium.

Au *chalumeau*, les sélénites se comportent de même que les séléniates (p. 63).

Le précipité rouge que l'acide sulfureux produit dans l'acide sélénieux et dans les dissolutions rendues acides des sélénites, fait aisément reconnaître ces derniers, et ne permet pas qu'on les confonde avec d'autres substances. Comme le sélénium lui-même ne se comporte pas d'une manière moins caractéristique, on peut encore, pour plus de sûreté, soumettre à un examen ultérieur celui qui s'est réduit ainsi.

3. Acides du nitrogène.

1° Acide nitrique.

L'acide nitrique n'a point encore été obtenu à l'état anhydre. Il forme avec l'eau un liquide limpide, et lorsqu'il est aussi concentré que possible, il se volatilise à une température moins élevée que celle de l'eau bouillante; mais quand il contient davantage d'eau, ce qui est l'état dans lequel on le rencontre le plus souvent, la chaleur qu'il exige pour bouillir va jusqu'à 120 degrés C., et même jusqu'à 125 degrés dans des vaisseaux de verre. Cependant lorsqu'on continue la dilution au-delà de ce terme, le point d'ébullition de l'acide s'abaisse en raison de la quantité d'eau ajoutée. L'acide nitrique le plus

concentré se décompose aisément ; lorsqu'on le distille, il dégage des vapeurs rouges, et prend une teinte jaune. L'exposition à la lumière solaire et plusieurs autres causes lui font également prendre une couleur jaune, dont la manifestation est accompagnée d'un dégagement d'oxigène.

L'acide nitrique étendu d'eau, de la force qu'a celui qu'on rencontre ordinairement dans le commerce, oxide la plupart des substances. Presque tous les métaux sont oxidés par lui, il subit alors une décomposition partielle, et se convertit tantôt en acide nitreux, tantôt en oxide nitrique et en oxide nitreux. Voilà pourquoi des vapeurs rutilantes se dégagent quand on traite un métal par l'acide nitrique. Les métaux même qui se dissolvent avec dégagement d'hydrogène dans d'autres acides étendus, donnent lieu aux phénomènes qui viennent d'être indiqués quand on les oxide par l'acide nitrique. Les oxides métalliques ainsi produits se dissolvent presque tous dans la portion d'acide qui ne s'est point décomposée ; il n'y a d'exception que pour les oxides stannique et antimonique. Il est peu de métaux, tels que le platine, le rhodium, l'iridium et l'or, qui ne soient point attaqués par l'acide nitrique. L'acide aussi concentré que possible et incolore n'oxide point la plupart des métaux, notamment le fer et le cuivre, excepté le zinc. Les substances organiques sont également oxidées par l'acide nitrique, la plupart d'entre elles se convertissent, quand la réaction est favorisée par la chaleur et quand l'acide qu'on emploie est hydraté, en acide carbonique, puis en acide malique et enfin en acide oxalique ; dans ces opérations, l'acide nitrique ne se colore point s'il a été mis en excès. Un excès de l'acide le plus concentré transforme les substances organiques en acide carbonique et en eau. Beaucoup de substances organiques prennent une couleur jaune caractéristique, quand on les traite par une quantité d'acide nitrique inférieure à celle qui serait nécessaire pour les oxider complétement. C'est ce qui arrive, par exemple, à la peau de l'homme et aux bouchons en liége des flacons dans lesquels on conserve l'acide.

L'acide nitrique forme des sels très-solubles avec presque toutes les bases. D'après cela, on ne peut point le précipiter de ses dissolutions en y versant des dissolutions d'autres sels. Il n'y a qu'un petit nombre d'oxides, déjà énumérés précédemment, qui ne se dissolvent point dans cet acide. L'acide nitrique est donc souvent plus difficile à découvrir que les autres, soit quand il est étendu de beaucoup d'eau, soit dans les dissolutions des nitrates, lorsqu'on n'a qu'une petite quantité de ces sels à sa disposition. La meilleure manière de reconnaître des quantités très-faibles de nitrate dissous consiste à évaporer la dissolution jusqu'à siccité avec le secours d'une chaleur douce, et à examiner le résidu sec en suivant la marche qui sera tracée plus loin. Lorsqu'une dissolution contient de l'acide nitrique libre, on la sature avec une base, et de préférence avec de la potasse, on évapore à siccité la dissolution, et on soumet le résidu sec au même traitement.

Il y a d'autres méthodes encore pour trouver l'acide nitrique dans les dissolutions.

On ajoute à la dissolution du nitrate de l'acide hydrochlorique et un peu d'or battu ; celui-ci se dissout, avec le secours de la chaleur, et communique une couleur jaunâtre à la liqueur. Si les feuilles d'or ne se dissolvent point, c'est une preuve qu'il n'y avait pas d'acide nitrique.

On verse un peu d'acide sulfurique dans la liqueur, puis on y introduit des cristaux d'un sel ferreux, en choisissant de préférence le sulfate ferreux, et on chauffe le tout. S'il existe un nitrate, la liqueur qui entoure immédiatement les cristaux prend une teinte de brun-noir foncé ; l'acide nitrique fait passer une partie de l'oxide ferreux à l'état d'oxide ferrique en se transformant en oxide nitrique qui se dissout dans la dissolution de l'oxide ferreux resté intact, et lui donne une couleur brune noire foncée. Cette teinte se communique à la masse entière du liquide, quand la quantité du nitrate est considérable. Souvent on n'aperçoit point la coloration en brun de la liqueur lorsque les dissolutions des nitrates sont fort étendues.

On découvre de petites quantités d'acide nitrique ou de nitrates, en mêlant à la liqueur qui les contient assez d'une dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique pour lui faire prendre une faible teinte bleuâtre, y ajoutant ensuite un peu d'acide sulfurique, et la faisant bouillir. Traitée ainsi, la liqueur se décolore, ou, si l'acide nitrique y est peu abondant, elle perd sa couleur bleue et devient jaune. En ajoutant un peu de chlorure sodique à la liqueur avant de la faire chauffer, on peut ainsi reconnaître sûrement un cinq centième même d'acide nitrique. Ce moyen a été indiqué par *Liebig* (*Poggendorff's* Annalen, B. XIII, S. 200).

Lorsqu'on a un nitrate sous forme solide, on y reconnaît la présence de l'acide nitrique aux propriétés suivantes.

Si on mêle les nitrates avec du charbon en poudre, et qu'on chauffe le mélange dans un petit creuset de porcelaine, il fuse en lançant des étincelles. Cette méthode est celle qu'on suit le plus ordinairement pour reconnaître la présence de l'acide nitrique dans les nitrates.

Quand on mêle les nitrates avec de la *limaille* de cuivre, et qu'après avoir introduit le mélange dans un tube de verre blanc scellé à l'une de ses extrémités, on verse dessus de l'acide *sulfurique* concentré, préalablement étendu d'une petite quantité d'eau, des vapeurs d'un jaune orangé (acide nitreux) se dégagent, à la température ordinaire. Si on verse l'acide sulfurique concentré sur les nitrates seuls, sans les mêler avec de la limaille de cuivre, il se dégage des vapeurs acides incolores, qui produisent un nuage blanc lorsqu'on tient au-dessus du vase une baguette

de verre qu'on a trempée dans de l'ammoniaque.

Si l'on dissout un peu de *zinc* dans du *mercure*, de manière à ne faire que diminuer un peu la liquidité de ce dernier, qu'on mette une faible quantité de cet amalgame dans une petite capsule de porcelaine, qu'on verse dessus de la dissolution de *chlorure ferreux* neutre en suffisante quantité pour le couvrir, et qu'ensuite on fasse tomber un peu de nitrate sur le mercure à travers la liqueur, on voit paraître au bout de quelque temps une tache noire dans l'endroit où le sel a posé. Cette méthode, qui a été indiquée par *Runge* (*Poggendorff's* Annalen B. IX, S. 479), peut faire reconnaître les moindres parcelles d'un nitrate solide. Les liqueurs contenant de l'acide nitrique ou un nitrate tachent aussi l'amalgame en noir sur plusieurs points, mais d'une manière moins sensible que les sels solides.

Les nitrates se décomposent tous quand on les fait rougir. Quelques-uns d'entre eux, soumis à la calcination, dégagent d'abord du gaz oxigène, et se convertissent en nitrites, qu'une chaleur plus forte décompose à leur tour. D'autres nitrates, ceux principalement qui ont pour base un oxide métallique proprement dit, dégagent du gaz oxigène et de l'acide nitreux quand on les fait rougir; si, par conséquent, on introduit ceux-ci dans un tube de verre blanc scellé à l'une de ses extrémités, et qu'on les y chauffe sur la lampe à esprit de vin, le tube se remplit de vapeurs rutilantes, qui font aisément reconnaître la présence de l'acide nitrique. Il n'y a qu'un petit nombre de nitrates qui, lorsqu'on les fait rougir, perdent leur acide nitrique, avec leur eau de cristallisation, sans que l'acide se décompose. Le nitrate ammonique est converti par l'action de la chaleur en oxide nitreux et en eau.

—

Parmi les expériences qui viennent d'être rapportées, celles par lesquelles on reconnaît l'acide nitrique dans les nitrates, à l'aide de la limaille de cuivre et de l'acide sulfurique, comme aussi avec le secours de l'acide sulfurique et d'un sel ferreux, sont celles qui donnent les résultats les moins équivoques. Les phénomènes qui ont lieu dans les autres, peuvent être produits par d'autres substances encore que par l'acide nitrique.

—

2° ACIDE NITREUX.

L'acide nitreux pur est liquide, quand il a subi l'action d'un grand froid, et alors il a une couleur verte foncée; si on l'expose à un froid plus considérable encore, il devient incolore. Cet acide est très-volatil. A la température ordinaire il est gazeux et doué d'une couleur jaune-rouge foncée. Il ne se présente jamais à l'état de pureté dans les analyses chimiques, mais on rencontre fréquemment sa combinaison avec l'acide nitrique, que quelques chimistes regardent comme un degré particulier d'oxidation, lui donnant alors le nom d'acide nitreux, tandis qu'ils assignent celui d'acide hyponitreux à l'acide nitreux proprement dit.

L'acide nitreux se dissout dans l'eau, mais en subissant une décomposition partielle: de l'oxide nitrique se dégage, et il se forme une combinaison d'acide nitrique, d'acide nitreux et d'eau.

Les combinaisons de l'acide nitreux avec des bases ne peuvent point être obtenues directement. Elles ressemblent beaucoup aux nitrates, et, comme eux, détonent quand on les chauffe après les avoir mêlées avec du charbon en poudre. On peut cependant les distinguer sans peine des nitrates par les méthodes suivantes.

Si l'on ajoute à la dissolution d'un nitrite de l'acide hydrochlorique et un peu d'or *battu*, le métal ne se dissout point, quand on fait chauffer la liqueur, à moins que celle-ci ne contienne en même temps un nitrate. A la vérité la liqueur a une teinte un peu jaunâtre quand elle est concentrée, mais cette couleur ne tient point à de l'or dissous, et on la fait disparaître en ajoutant de l'eau.

Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique ou acétique aux dissolutions des nitrites, l'acide nitreux s'en sépare à la vérité, mais se décompose de suite en acide nitrique qui reste en dissolution, et en oxide nitrique qui se dégage à l'état gazeux et forme des vapeurs rutilantes d'acide nitreux au moyen du contact de l'air atmosphérique. L'acide carbonique ne décompose pas les nitrites.

Lorsqu'on distille les dissolutions des nitrites, il se dégage pendant l'ébullition, si elle a lieu d'une manière lente, du gaz oxide nitrique, qui, au contact de l'air, se convertit en vapeurs rutilantes d'acide nitreux; la dissolution contient ensuite un nitrate. Quand on fait bouillir les dissolutions des nitrites à l'air, elles se convertissent facilement en nitrates.

Les dissolutions des nitrites à bases d'alcalis ou de terres alcalines bleuissent le papier de tournesol rougi.

L'acide nitrique est peut-être le seul avec lequel on puisse confondre l'acide nitreux dans ses combinaisons, mais ce dernier s'en distingue par les propriétés qui viennent d'être rapportées.

—

La *combinaison de l'acide nitreux avec l'acide nitrique* que certains chimistes considèrent, ainsi qu'il a été dit précédemment, comme un acide particulier, se trouve contenue dans ce qu'on appelle l'acide nitrique fumant. Ce dernier est, d'après *Mitscherlich* (*Poggendorff's* Annalen, B. XV, S. 618), une dissolution d'acide nitreux dans de l'acide nitrique. Il est décomposé en grande partie par l'eau, l'acide nitreux qu'il contient se transforme en acide nitrique, et de l'oxide nitrique se dégage. Cependant

il reste toujours un peu d'acide nitreux dans l'acide nitrique fumant qu'on a étendu d'eau. L'addition de beaucoup d'eau à l'acide nitrique fumant lui enlève la couleur jaune-rouge qui lui est propre, et le rend incolore.

Cependant si l'on ajoute d'abord seulement un peu d'eau à l'acide nitrique fumant et qu'on en verse ensuite insensiblement une plus grande quantité, le mélange sera d'abord vert, puis bleu, et enfin incolore.

—

5°. Oxide nitrique.

L'oxide nitrique, à l'état de pureté, est un gaz incolore. Il diffère de tous les autres gaz en ce qu'il se colore en rouge au contact du gaz oxigène ou de l'air atmosphérique, qui le transforment en acide nitreux. Il s'en distingue encore parce qu'il est absorbé par les dissolutions ferreuses, auxquelles il communique une couleur de brun-noir foncé.

Les combinaisons de l'oxide nitrique avec les bases salifiables n'ont point encore été étudiées convenablement. Il est même douteux, si elles existent en général.

—

6°. Oxide nitreux.

L'oxide nitreux, dans l'état de pureté, est un gaz incolore. Il se distingue principalement par la propriété qu'il a, dans un très-grand nombre de cas, d'entretenir la combustion à l'instar du gaz oxigène. Les combinaisons qu'on le dit susceptible de former avec les bases ne peuvent point être produites immédiatement, elles ont même été si peu étudiées, que leur existence est très-douteuse.

4. Acides du chlore.

1°. Acide oxichlorique.

On l'obtient par la décomposition de l'oxichlorate potassique au moyen de l'acide hydrofluosilicique. Privé de la plus grande quantité d'eau possible, il forme, suivant *Sérullas*, une masse solide et cristalline, à la température ordinaire, et se fond à 45° c. Il absorbe rapidement l'humidité de l'air en répandant des vapeurs blanches et épaisses. La dissolution de l'acide oxichlorique dans l'eau peut être portée à une densité de 1,65 par une évaporation ménagée. Cet acide entre en ébullition à 200°. Il forme un liquide clair et incolore, qui rougit le papier de tournesol et dissout le fer et le zinc avec dégagement de gaz hydrogène.

L'acide oxichlorique liquide, mêlé avec de l'acide *sulfurique* concentré, se décompose en majeure partie. Le mélange devient jaune, et laisse dégager du gaz chlore et du gaz oxigène à la température de l'ébullition, pendant qu'une petite portion de l'acide oxichlorique se sublime à l'état solide et sans éprouver de décomposition.

Une dissolution d'*acide sulfureux*, de *sulfide hydrique* ou d'*acide hydrochlorique* ne décompose pas l'acide oxichlorique, alors même qu'on l'échauffe avec ces réactifs.

Du papier qu'on imbibe de l'acide oxichlorique le plus concentré ne s'allume point, mais acquiert la propriété de lancer de vives étincelles avec un violent pétillement et quelquefois avec détonation, lorsqu'on le met sur un charbon ardent. Si l'on porte l'acide oxichlorique au terme de l'ébullition dans un tube, ou dans une cornue, les vapeurs de l'acide enflamment avec force un morceau de papier qu'on approche de l'orifice du vase.

Tous les oxichlorates, à l'exception de ceux à base de potasse ou d'ammoniaque, se dissolvent très-facilement dans l'eau. La plupart sont même déliquescens et se dissolvent aussi dans l'alcool ; il n'y a que les oxichlorates potassique, ammoniacal, plombique et mercureux qui ne se liquéfient à l'air. L'oxichlorate potassique est très-peu soluble dans l'eau et tout-à-fait insoluble dans l'alcool. Ce sel est un peu moins soluble dans l'eau que le tartrate potassique ; voilà pourquoi l'acide oxichlorique développe, suivant *Sérullas*, un très-léger précipité d'oxichlorate potassique dans une dissolution saturée de tartrate potassique.

On ne connaît que des oxichlorates neutres. Les dissolutions des oxichlorates à bases d'alcalis ou de terres alcalines ne changent pas la couleur du papier de tournesol.

Les *acides sulfurique* et *hydrochlorique* concentrés ne décomposent pas les oxichlorates, au moins à la température ordinaire. Projetés sur des charbons ardens, les oxichlorates fusent avec plus ou moins de vivacité. Les sels à bases d'alcalis ou de terres alcalines développent du gaz oxigène à une température rouge en se convertissant en chlorures métalliques. Voilà pourquoi une dissolution de nitrate argentique fait naître un précipité de chlorure argentique dans la dissolution d'un oxichlorate rougi au feu, tandis qu'elle ne trouble pas celle de l'oxichlorate qui n'a pas été calciné au rouge.

Les combinaisons de l'acide oxichlorique se reconnaissent facilement à la propriété qu'ont les plus importantes de développer de l'oxigène et de donner un chlorure métallique lorsqu'on les calcine au rouge. Je rapporterai plus loin de quelle manière l'acide oxichlorique et ses sels se distinguent de l'acide chlorique et de ses sels.

—

2°. Acide chlorique.

L'acide chlorique, à l'état aqueux, est un liquide incolore ou légèrement jaunâtre qu'on peut réduire à la consistance oléagineuse en l'évaporant, à une chaleur très-douce, ou mieux à la température ordinaire sous une cloche au moyen de l'acide sulfurique. Étendu d'eau, il rougit d'abord, mais blanchit ensuite le papier de tour-

mené. Du papier qu'on y plonge s'allume vivement au moment où on le retire, il jette en même temps une odeur qui ressemble à celle de l'acide nitrique et qui paraît être propre à l'acide chlorique concentré et échauffé.

L'acide chlorique transforme l'acide *sulfureux* en acide sulfurique en passant lui-même à l'état de chlore. Il convertit le gaz *sulfide hydrique* en acide sulfurique, en soufre et en eau; l'acide *hydrochlorique* en chlore et en eau : ce qui le distingue essentiellement de l'acide oxichlorique.

L'*alcool* et l'*éther* altèrent très-facilement l'acide chlorique concentré, même à la température ordinaire. Il en résulte un tel dégagement de chaleur que les liqueurs entrent en ébullition. L'action est si violente, quand on emploie beaucoup d'acide et peu d'alcool, que celui-ci s'enflamme. La combustion développe du chlore et de l'acide acétique.

Échauffé dans une cornue, l'acide chlorique concentré se décompose. Il se forme de l'acide oxichlorique, qui se distille, et il se développe du gaz chlore et du gaz oxigène.

L'acide chlorique forme avec les bases des combinaisons qui ont été bien plus souvent étudiées, que lui-même l'a été, parce qu'on s'en sert dans les arts. Ces combinaisons sont très-solubles dans l'eau, le seul chlorate potassique ne l'est que difficilement; cependant il s'y dissout beaucoup plus abondamment que l'oxichlorate de même base. Il résulte de là que l'acide oxichlorique fait naître un large précipité d'oxichlorate potassique dans une dissolution concentrée de chlorate potassique. Tous les chlorates, excepté ceux de potasse, de soude, d'ammoniaque, de baryte, de strontiane, des oxides plombique et argentique, sont déliquescens. A cause de la grande solubilité de ces sels il est impossible de précipiter l'acide chlorique de leurs dissolutions soit par une base soit par des dissolutions d'autres sels, il n'y a qu'une dissolution concentrée de potasse ou d'un sel potassique qui puisse occasionner un précipité de chlorate potassique dans les dissolutions concentrées des sels de l'acide chlorique.

Voilà pourquoi les chlorates, lorsqu'ils sont purs, ne sont point troublés par une dissolution de nitrate argentique; mais lorsqu'on ne les a pas préparés en saturant immédiatement l'acide chlorique pur avec des bases, ils contiennent fréquemment du chlorure métallique, dont on a de la peine à les débarrasser dans beaucoup de cas; c'est ce chlorure qui fait que leurs dissolutions sont ordinairement troublées par celle du nitrate argentique.

Les dissolutions des chlorates purs n'exercent sur le papier de tournesol aucune action provenant de leur acide.

L'acide chlorique ne forme que des sels neutres avec les bases.

Quand on fait rougir les chlorates secs des alcalis, des terres alcalines et d'autres bases fortes, du gaz oxigène se dégage, et les sels se convertissent d'abord en chlorures métalliques et en oxichlorates; une chaleur plus forte transforme ensuite à leur tour ces derniers en oxigène, qui se dégage à l'état de gaz, et en chlorures métalliques qui restent.

Il suffit de chauffer à la lampe à esprit de vin une petite quantité de chlorate introduite dans un tube de verre scellé à l'un de ses bouts, pour se convaincre aisément du dégagement de gaz oxigène qui a lieu dans ce cas, car une allumette en ignition qu'on présente à l'extrémité ouverte du tube, prend feu sur-le-champ, et continue à brûler d'une manière très-vive. Si l'on dissout le résidu de la calcination dans l'eau, la dissolution donne un précipité abondant de chlorure argentique, lorsqu'on vient à y verser une dissolution de nitrate argentique.

Quand, après avoir mis les chlorates dans un vaisseau ouvert, par exemple dans un tube de verre blanc un peu large et scellé à l'un de ses bouts, on verse dessus de l'acide *sulfurique* concentré, à froid, il se dégage des vapeurs d'acide chloreux, qui sont d'un jaune verdâtre, et qui ont à peu près la couleur du chlore, seulement un peu plus foncée. Il est nécessaire de n'employer dans cette expérience que des quantités faibles de sel, et de ne point chauffer le mélange, parce qu'autrement une explosion aurait lieu. Dans cette expérience le chlorate est transformé en bisulfate et en oxichlorate. Lorsqu'on verse un peu d'acide *hydrochlorique* étendu sur des chlorates, et qu'on chauffe le tout avec ménagement, ils jaunissent et développent des vapeurs jaunes vertes de chlore.

Quand on chauffe des chlorates, particulièrement ceux qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation, avec du soufre, du charbon ou des corps renfermant du carbone, comme le sucre, avec quelques métaux et sulfures métalliques, mais surtout avec du phosphore, ils détonent très-violemment, ce qui exige qu'on mette beaucoup de circonspection dans ces expériences, et qu'on n'opère que sur de très-petites quantités à la fois. Lorsque les chlorates sont mêlés avec du soufre ou du cinabre, mais principalement avec du phosphore, il suffit de les frapper avec un marteau sur une enclume pour qu'ils produisent une détonation. Ce phénomène a lieu aussi par le choc du pilon dans un mortier en métal. Quand on humecte un mélange de chlorates et de soufre avec de l'acide sulfurique fumant, une flamme s'élève de ce mélange; on ne voit pas toujours paraître de flamme quand on se sert d'huile de vitriol ordinaire, mais constamment les deux corps réagissent vivement l'un sur l'autre, et, dans un cas comme dans l'autre, il se dégage une odeur de chlorure sulfurique.

Les chlorates se reconnaissent aisément aux détonations violentes qu'ils produisent avec les corps combustibles, comme aussi à la propriété dont jouissent les plus importans parmi eux de

se convertir par une chaleur rouge en oxigène et en chlorures métalliques. Ils se distinguent des oxichlorates solides ou en dissolutions concentrées en ce que ceux-ci n'éprouvent aucune altération de la part des acides sulfurique et hydrochlorique, tandis que par l'action de ces acides les chlorates sont décomposés, prennent une couleur jaune et développent un gaz jaune-vert. Ce qui distingue déjà les chlorates des nitrates et des nitrites, c'est qu'étant traités par l'acide sulfurique, ceux-ci développent un gaz jaune-rouge et non jaune-vert, et non doué de l'odeur du chlore. L'acide chlorique pur se distingue de l'acide oxichlorique en ce que celui-ci n'est décomposé ni par les acides hydrochlorique et sulfureux ni par le sulfide hydrique ou l'alcool.

—

3° Acide chloreux.

L'acide chloreux est un gaz jaune-vert, qui a une couleur plus foncée que celle du chlore gazeux, et qu'on peut condenser par la compression en un liquide jaune. Ce gaz, comme le chlore gazeux, a une odeur très-désagréable, qui diffère cependant de celle du chlore. Quand on chauffe l'acide chloreux jusqu'à 100 degrés, il fait explosion, et se convertit, avec dégagement de lumière, en chlore gazeux et en gaz oxigène. Il détruit très-rapidement la couleur du papier de tournesol humecté. L'eau l'absorbe en petite quantité. La dissolution est jaunâtre, elle a la même odeur que le gaz acide chloreux, et blanchit le papier de tournesol. Elle ne se décompose point dans l'obscurité, mais, au jour, et beaucoup plus rapidement encore à la lumière solaire, elle se convertit en chlore et en acide oxichlorique.

L'acide chloreux ne se combine point directement avec les bases. Lorsqu'on le met en contact avec elles, il subit une décomposition, dont les produits sont un chlorate et un chlorure métalliques. Mais quand on fait passer un courant de chlore gazeux à travers des dissolutions étendues d'alcalis ou de l'hydrate calcique, on obtient des combinaisons de chlorures métalliques et de chlorites. Ces combinaisons sont fort importantes sous le rapport technologique. Beaucoup de chimistes les regardent comme des combinaisons de chlore avec les bases ; c'est pourquoi on les connaît sous les noms de chlorure de soude, chlorure de potasse et chlorure de chaux.

Le chlorure de potasse et le chlorure de soude se dissolvent complétement dans l'eau. Le chlorure de chaux est bien soluble aussi dans l'eau; mais, quand on le traite par ce liquide, il laisse un résidu d'hydrate calcique. Les dissolutions ont une saveur particulière, qui ressemble à celle de la dissolution aqueuse de l'acide chloreux. Elles diffèrent des combinaisons que les acides chlorique et oxichlorique forment avec les bases, en ce qu'elles détruisent la couleur du papier de tournesol et autres couleurs d'origine végétale ; l'indigo même est facilement détruit par elles; cependant ce dernier phénomène n'a guère lieu qu'après l'addition d'un acide étendu.

Lorsqu'on verse dans les dissolutions de ces combinaisons un excès d'acide hydrochlorique étendu, d'acide sulfurique, ou d'autres acides, même d'acide nitrique, elles dégagent du chlore gazeux, et détruisent par là l'odeur des matières animales en putréfaction. Il suffit déjà de l'acide carbonique contenu dans l'air pour dégager peu à peu du chlore gazeux de ces dissolutions, c'est ce qui fait que celles-ci, de même que les combinaisons à l'état solide, répandent une faible odeur de chlore, et que, quand elles restent long-temps en contact avec l'air, elles se convertissent en carbonates.

Une dissolution de *nitrate argentique*, versée en très-petite quantité dans les dissolutions de ces combinaisons, y produit un précipité blanc de chlorure argentique, parce qu'elles contiennent du chlorure métallique. Si l'on verse davantage de nitrate argentique, on obtient un précipité noir, produit par l'excès de base que ces dissolutions contiennent. Aussi lorsqu'on ajoute de l'acide nitrique à ce précipité noir, se convertit-il en un précipité blanc et caséeux de chlorure argentique.

Quand on verse dans ces dissolutions une dissolution de *nitrate plombique* en excès, il se forme un précipité, qui est blanc dans les premiers momens, mais qui ne tarde pas à devenir jaune. La liqueur filtrée dépose avec le temps du suroxide plombique.

Lorsqu'on évapore les dissolutions des chlorites, ceux-ci se décomposent peu à peu en chlorures métalliques et en chlorates.

Si l'on chauffe ces combinaisons à l'état solide, dans un tube de verre scellé à l'un de ses bouts, sur la lampe à esprit de vin, il se dégage d'abord une petite quantité de chlore, et les chlorites se changent en chlorures métalliques et en chlorates, ces derniers, lorsqu'on continue la calcination, se réduisent en chlorures métalliques et en oxigène, qui se dégage à l'état gazeux et qu'on reconnaît sans peine au moyen d'une allumette en ignition tenue à l'ouverture du tube.

—

Le dégagement de chlore gazeux qui a lieu quand on traite par les acides dilués les dissolutions étendues des combinaisons de chlorites avec des chlorures métalliques, et celui du gaz oxigène qui s'opère lorsqu'on les chauffe, sont deux caractères qui distinguent ces combinaisons de toutes les autres.

6. Acide bromique.

L'acide bromique, à l'état aqueux, constitue un liquide incolore, ou faiblement rougeâtre, qu'on peut bien avec précaution évaporer jusqu'à consistance sirupeuse, comme l'acide chlorique, mais qui n'est point susceptible de se laisser dis-

tiller, sans éprouver une décomposition ayant pour résultat d'en convertir une partie en brome et en gaz oxigène. Il rougit le papier de tournesol, qu'il finit cependant par blanchir lorsqu'il reste pendant long temps en contact avec lui. L'*acide hydrochlorique*, l'*acide hydrobromique*, l'*acide sulfureux* et le *sulfide hydrique* le décomposent, de même qu'ils font à l'égard de l'acide chlorique. L'*alcool* et l'éther décomposent aussi l'acide bromique très-rapidement et avec dégagement de beaucoup de calorique, en brome et en acide acétique, dont une partie forme de l'éther acétique avec l'alcool non décomposé.

Cet acide forme avec quelques bases qui, en s'unissant à l'acide chlorique donnent des sels solubles dans l'eau, des combinaisons qui sont peu solubles et insolubles. La dissolution de *nitrate argentique* produit dans celles des bromates, même lorsqu'elles sont exemptes de bromure métallique, un précipité blanc, qui est soluble dans l'ammoniaque et insoluble dans l'acide nitrique étendu. Ce précipité se distingue du chlorure argentique en ce qu'il ne noircit presque pas par l'action de la lumière, et détone, comme les bromates en général, quand on le fait chauffer après l'avoir mêlé avec du charbon.

Une dissolution concentrée de *nitrate plombique* donne également un précipité blanc dans les dissolutions des bromates, mais ce précipité se dissout quand on ajoute de l'eau.

Quand on fait rougir les bromates à l'état solide, ils se comportent de la même manière que les chlorates, c'est-à-dire qu'ils se convertissent en bromures métalliques, pendant la formation desquels du gaz oxigène se dégage. Ils détonent avec presque autant de violence que les chlorates quand on les chauffe, et souvent même seulement quand on les percute, après les avoir mêlés avec du soufre, du charbon ou d'autres corps combustibles. Ce mélange s'enflamme aussi lorsqu'on l'humecte avec de l'acide sulfurique fumant. Si le bromate contient de l'eau de cristallisation, ces phénomènes sont moins prononcés. Quand on introduit ces sels dans un tube de verre scellé à l'une de ses extrémités, et qu'on verse dessus de l'acide sulfurique concentré, à froid, il se dégage du brome gazeux, reconnaissable à sa couleur rouge-hyacinthe, et du gaz oxigène. La plupart des bromates sont décomposés de la même manière, tant par l'acide sulfurique que par l'acide nitrique, quand, après les avoir dissous dans très-peu d'eau, on y ajoute l'un ou l'autre de ces acides et qu'on fait chauffer le tout; la liqueur entière prend alors une belle couleur rouge-hyacinthe, qui est due au brome mis en liberté. Certains bromates, par exemple le bromate barytique, ne subissent ce genre de décomposition qu'à l'état solide, et ne l'éprouvent point lorsqu'ils sont dissous.

Les bromates ont la plus grande ressemblance avec les chlorates. On les distingue de ces derniers en ce que la dissolution de nitrate argentique produit un précipité dans les leurs, et, lorsqu'ils sont solides, en ce que, quand on les traite par l'acide sulfurique concentré froid, ils dégagent, non pas un gaz jaune-verdâtre, mais un gaz rouge-hyacinthe, dont la couleur se rapproche de celle de l'acide nitreux. Les bromates diffèrent des nitrites, par la décomposition qu'ils subissent quand on les fait rougir. Ils se distinguent d'autres sels en ce que leur mélange avec des substances combustibles détone violemment lorsqu'on le fait chauffer.

6. ACIDE IODIQUE.

L'acide iodique aqueux peut être obtenu cristallisé, d'après *Sérullas*. Il se dissout aisément dans l'eau, mais il est peu soluble dans l'alcool qui ne lui fait pas éprouver de décomposition essentielle. A l'air, il ne subit aucun changement. A une température élevée il se décompose en iode et en gaz oxigène.

La dissolution aqueuse de l'acide iodique rougit le papier de tournesol, et le blanchit au bout de quelque temps. Elle oxide les métaux, voire l'or.

La dissolution de l'acide iodique rougit, suivant *Connel*, le papier et la teinture de tournesol d'une manière permanente, elle rougit également d'autres couleurs végétales, mais non d'une manière permanente, puisque celles-ci finissent par blanchir.

L'*acide hydrochlorique* décompose l'acide iodique, au moment où l'on mêle ces acides. Il se dégage une forte odeur de chlore. Le *gaz sulfide hydrique* le décompose également; lorsqu'on verse un peu de sulfide hydrique dissous par l'eau dans une dissolution d'acide iodique, il se forme un précipité brun d'iode, qui se redissout dans un excès du réactif, tandis que du soufre s'en sépare. L'acide *sulfureux*, ajouté en petite quantité à l'acide iodique, fait aussi naître un précipité d'iode, soluble dans un excès du réactif employé.

Les iodates sont en général des sels neutres. Cependant l'acide iodique donne aussi des sursels avec quelques bases, par exemple avec la potasse. La plupart des combinaisons de l'acide iodique avec des bases sont peu solubles ou insolubles, excepté celles avec les alcalis. Voilà pourquoi il se développe des précipités cristallins, lorsqu'on verse la dissolution d'un iodate alcalin dans celles des sels barytiques, strontianiques, calciques, plombiques ou argentiques.

L'acide sulfurique et les autres oxacides peuvent ne faire subir aux iodates d'autre altération que de les convertir en suriodates et d'en séparer une certaine quantité d'acide iodique.

Quand on mêle les iodates avec des corps combustibles, et qu'on chauffe le mélange, ces

sels détonent bien, mais ils le font plus faiblement que les chlorates et les bromates.

Lorsqu'on fait rougir les iodates dans une petite cornue, ils se convertissent en iodures métalliques, avec dégagement de gaz oxigène. Si l'on opère sur un suriodate, il se dégage du gaz oxigène et des vapeurs violettes d'iode, et l'on obtient un iodure métallique pour résidu.

Le meilleur et le plus sûr caractère auquel on puisse reconnaître les iodates est la propriété qu'ils ont, quand on les fait rougir dans une petite cornue, de dégager du gaz oxigène et de se convertir en iodures métalliques. On constate sans peine le dégagement du gaz oxigène en présentant à l'orifice de la cornue une allumette en ignition, qui brûle sur-le-champ d'une manière très-vive. J'indiquerai plus loin, en traitant des iodures métalliques, comment on doit s'y prendre pour reconnaître un iodure métallique, ou plutôt l'iode dans les iodures métalliques.

7. ACIDES DU PHOSPHORE.

1° ACIDE PHOSPHORIQUE.

L'acide phosphorique s'obtient, dit-on, à l'état anhydre en brûlant du phosphore dans une grande quantité de gaz oxigène : il consiste alors en flocons blancs. L'acide phosphorique aqueux peut être obtenu sous forme solide en évaporant sa dissolution aqueuse dans des vaisseaux en platine, chauffant long-temps le résidu à un feu doux, dans un creuset en platine couvert, et le faisant ensuite rougir; il forme alors une masse vitreuse, qui s'humecte à l'air, et s'y convertit en une liqueur sirupeuse. Lorsque, après avoir fait rougir l'acide phosphorique et l'avoir laissé refroidir, on verse de l'eau dessus, il s'y dissout avec un pétillement qui dure long-temps. Quand l'acide n'a point été chauffé assez long-temps dans le creuset en platine couvert, il forme, après le refroidissement, une masse visqueuse. Lorsqu'on chauffe l'acide phosphorique de consistance sirupeuse dans un vaisseau de platine ouvert, il se volatilise, en produisant une épaisse fumée blanche, et sans laisser de résidu, s'il est parfaitement pur. Moins l'acide phosphorique est pur, moins aussi il se volatilise quand on le chauffe, et moins il tombe facilement en déliquescence à l'air, après s'être refroidi. Aussi, lorsqu'un acide phosphorique qu'on fait rougir dans des vaisseaux en platine non couverts ne fume point du tout, et produit un verre qui n'est point déliquescent, qui se dissout peu ou ne se dissout pas dans l'eau, on peut conclure de là qu'il est mêlé avec une assez grande quantité de substances étrangères fixes, et le verre ne contient point alors d'eau.

L'acide phosphorique attaque si fortement les vaisseaux en verre ou en porcelaine, quand on l'y fond, qu'il en devient moins volatil et moins déliquescent, et qu'ensuite il n'est plus susceptible de se dissoudre complètement dans l'eau. A l'état de pureté, cet acide est très-soluble dans l'eau et aussi dans l'alcool.

Avec les bases, l'acide phosphorique forme des sels parmi lesquels, à l'état neutre, il n'y a de solubles dans l'eau que ceux qui contiennent un alcali combiné avec l'acide. Les combinaisons neutres de l'acide phosphorique avec les terres et les oxides métalliques proprement dits, sont insolubles dans l'eau, et ne se dissolvent que dans un excès d'acide phosphorique, ou dans un autre acide libre. Cependant plusieurs surphosphates, après avoir été rougis au feu, sont insolubles dans la plupart des acides, et ne peuvent se dissoudre dans l'eau qu'autant qu'on les fait bouillir avec de l'acide sulfurique concentré, pourvu qu'ils ne contiennent point une base susceptible de former avec ce dernier une combinaison insoluble dans l'eau et les acides libres.

Les dissolutions neutres de tous les sels des terres et des oxides métalliques proprement dits, déterminent un précipité dans les dissolutions neutres des phosphates alcalins. Ces précipités sont solubles dans les acides libres, et ils reparaissent à l'état de phosphate dans la dissolution, lorsqu'on sature l'acide au moyen d'un alcali. Cependant, un excès d'alcali, de potasse surtout, enlève souvent de l'acide phosphorique au sel, et l'oxide apparaît alors avec la couleur qui lui est propre, mais il n'est pas possible d'enlever ainsi tout l'acide phosphorique au précipité. Lorsque la base du phosphate précipité est soluble dans un excès de l'alcali, le phosphate l'est également. Sous ce rapport, l'acide phosphorique a la plus grande analogie avec d'autres acides qui forment des sels solubles dans l'eau avec les alcalis, et des sels insolubles dans l'eau avec les terres et les oxides métalliques.

Les dissolutions des phosphates alcalins neutres produisent en conséquence des précipités, non-seulement avec les dissolutions de chlorure barytique, de chlorure calcique, et d'autres sels terreux solubles, mais encore avec l'eau de chaux et l'eau de baryte. Ces précipités sont solubles dans les acides hydrochlorique et nitrique, mais les dissolutions des sels ammoniques, celle principalement du chlorure ammonique, les dissolvent aussi, surtout celui de phosphate calcique; cependant une quantité considérable de sels ammoniques est nécessaire pour compléter la dissolution, et, en outre, la presque totalité du phosphate est précipitée de nouveau de cette dissolution par l'ammoniaque libre. Les phosphates calcique et barytique, après avoir été dissous par un acide libre, sont également précipités de cette dissolution par l'ammoniaque.

La dissolution d'un sel magnésique détermine également un précipité dans celle d'un phosphate alcalin neutre, principalement quand on fait bouillir le mélange (p. 12). Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque ou une dissolution de carbonate ammoniacal, il se forme du sous-phosphate am-

moniaco-magnésique, insoluble dans les dissolutions des sels ammoniacaux. Voilà pourquoi, dans maints cas, et surtout quand la dissolution contient aussi de l'acide sulfurique, la dissolution d'un sel magnésique est un réactif plus sûr pour reconnaître l'acide phosphorique que celle d'un sel calcique ou barytique.

Le précipité blanc qu'une dissolution d'acétate ou de *nitrate plombique* détermine dans une dissolution d'un phosphate alcalin, est presque insoluble dans l'acide acétique libre; cependant il se dissout dans l'acide nitrique. Quand on fait sécher ce précipité de phosphate plombique, et qu'on le fond sur du charbon, à la flamme extérieure du chalumeau, le globule fondu cristallise d'une manière manifeste par le refroidissement (*Berzélius*, sur l'emploi du chalumeau, p. 102.)

Une dissolution de *nitrate argentique* produit un précipité jaune dans celle des phosphates alcalins neutres. Ce précipité est, de tous ceux que l'acide phosphorique détermine, celui qui le caractérise le mieux; car tous les acides qui ont beaucoup d'analogie avec l'acide phosphorique forment, l'acide arsénieux excepté, des précipités d'une autre couleur avec l'oxide argentique. Lors même que les dissolutions du phosphate dont on s'est servi et du nitrate argentique étaient neutres, le liquide qui surnage le précipité jaune n'en rougit pas moins le papier de tournesol, parce que c'est un sous-sel qui s'est précipité. La dissolution de nitrate argentique ne fait naître un précipité blanc de phosphate argentique neutre que dans la dissolution récemment préparée du phosphate sodique, et même seulement lorsque, peu avant de dissoudre ce dernier sel, on a eu soin de le faire fortement rougir. Le même précipité blanc de phosphate argentique neutre se fait aussi lorsqu'on neutralise au moyen d'un alcali une dissolution récemment préparée d'acide phosphorique calciné au rouge, et qu'on ajoute ensuite la dissolution de nitrate argentique. Le précipité jaune de phosphate argentique est soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque libres, mais il n'est pas insoluble non plus dans une liqueur qui contient du nitrate ammonique; voilà pourquoi on ne peut pas produire de précipité dans une dissolution d'un peu de phosphate argentique pur dans une grande quantité d'acide nitrique, quand on ajoute de l'ammoniaque avec ménagement à la liqueur pour la saturer.

Les phosphates et les surphosphates solubles dans l'eau ne sont ni précipités, ni convertis en des degrés inférieurs d'oxidation du phosphore, soit par le gaz sulfide hydrique, soit par l'acide sulfureux, ou par d'autres réactifs.

Il arrive quelquefois qu'on ne s'aperçoit point de la présence de l'acide phosphorique dans les phosphates insolubles par l'eau, surtout lorsque les combinaisons qui contiennent ces derniers sont très composées, et qu'indépendamment de l'acide phosphorique, il s'y trouve d'autres acides encore qui se comportent comme lui avec les réactifs. En pareil cas, il faut beaucoup d'attention pour ne pas manquer d'apercevoir même une grande proportion d'acide phosphorique.

Si l'acide phosphorique est combiné avec de la baryte, de la strontiane, de la chaux ou de la magnésie, on reconnaît sa présence à ce que, après que la combinaison a été dissoute dans l'acide hydrochlorique, l'ammoniaque dont on sursature ce dernier, sépare de nouveau cette combinaison de la dissolution acide, sous la forme d'un précipité blanc; cependant il est nécessaire qu'on se soit auparavant convaincu, par d'autres expériences, qu'il n'y a ni acide arsénique, ni acide borique, ni fluorure métallique, ni certains acides organiques. En effet, la baryte, la strontiane et la chaux ne sont précipitées par l'ammoniaque de leurs dissolutions que quand elles se trouvent combinées avec de l'acide phosphorique, de l'acide borique, de l'acide arsénique, ou certains acides organiques, ou lorsque leurs métaux le sont avec du fluor. La magnésie aussi, que l'ammoniaque ne peut précipiter de ses dissolutions, quand celles-ci contiennent du chlorure ammonique ou d'autres sels ammoniques, est précipitée par cet alcali quand il se trouve là de l'acide phosphorique.

L'acide phosphorique se découvre d'une manière plus certaine, quand on a constaté l'absence des acides mentionnés, en faisant dissoudre la combinaison dans la moindre quantité possible d'acide nitrique, ajoutant à la liqueur une dissolution de nitrate argentique, puis la quantité d'ammoniaque strictement nécessaire pour neutraliser l'acide nitrique libre. Il se forme alors un précipité jaune de phosphate argentique. Dans cette expérience il est nécessaire que la dissolution de la combinaison dans l'acide nitrique soit aussi concentrée que possible et qu'on n'emploie pas ensuite un excès d'ammoniaque pour neutraliser l'acide, sans cette précaution la combinaison proposée se précipiterait et l'oxide argentique se dissoudrait.

Mais la présence de l'acide phosphorique est beaucoup plus difficile à découvrir quand il est combiné avec de l'alumine. Le phosphate aluminique se comporte de même que l'alumine pure avec la plupart des réactifs; sa dissolution acide est précipitée par l'ammoniaque, et le précipité de phosphate aluminique se dissout dans un excès d'une dissolution de potasse pure et dans les acides libres, tout comme il arrive à l'alumine pure. Pour reconnaître la présence de l'acide phosphorique dans le phosphate aluminique, on commence par dissoudre ce dernier dans de l'acide hydrochlorique, on ajoute ensuite assez d'une dissolution de potasse pure pour dissoudre complètement le phosphate aluminique qui s'est précipité d'abord; puis on verse dans la liqueur une dissolution d'acide silicique dans de la potasse, ce qu'on appelle liqueur des cailloux. L'alumine se précipite ainsi, ou sur-le-champ, ou au bout de quelque temps, sous la forme d'une masse gélatineuse

insoluble, qui le contient à l'état de combinaison avec de l'acide silicique et de la potasse. On verse alors dans la liqueur filtrée une dissolution de chlorure calcique, qui, s'il y a de l'acide phosphorique, fait paraître un précipité de phosphate calcique. Mais il est mieux, surtout si l'on craint que la potasse dont on s'est servi ne contînt un peu d'acide carbonique, de mettre un très-léger excès d'acide hydrochlorique dans la liqueur alcaline, puis d'y ajouter du chlorure calcique, et un peu d'ammoniaque pour saturer l'acide.

Cependant il est encore plus facile de découvrir la présence de l'acide phosphorique dans le phosphate aluminique en dissolvant le sel dans le moins possible d'acide nitrique, ajoutant à la dissolution du nitrate argentique dissous et ensuite précisément assez d'ammoniaque pour neutraliser l'acide libre, ce qui développera le précipité jaune de phosphate argentique.

Lorsque l'acide phosphorique est combiné avec des oxides métalliques que le sulfhydrate ammonique précipite, à l'état de sulfures métalliques, des dissolutions saturées ou sursaturées avec l'ammoniaque, mais que le gaz sulfide hydrique ne précipite point sous cette forme des dissolutions acides, par conséquent avec les oxides du manganèse, du fer, du zinc, du cobalt, du nickel et de l'urane, on précipite ces oxides au moyen du sulfhydrate ammonique, après avoir sursaturé la dissolution acide au moyen de l'ammoniaque. On filtre la liqueur, pour la séparer du sulfure métallique qui s'est produit de cette manière, on y ajoute de l'acide hydrochlorique, afin de la rendre un peu acide, et on la laisse en digestion dans un endroit chaud, jusqu'à ce que l'odeur du sulfide hydrique ait disparu. On sépare alors la liqueur du soufre mis à nu par la destruction de l'excès de sulfhydrate ammonique qui y avait été versé, et on la sature à l'aide de l'ammoniaque. Mieux vaut cependant, après l'avoir filtrée, y ajouter du carbonate potassique en assez petite quantité pour qu'elle reste un peu acide, et qu'elle rougisse encore très-sensiblement le papier de tournesol, après quoi on la laisse reposer long-temps dans un endroit chaud, afin que le gaz acide carbonique se dégage le plus complétement possible, puis on y verse assez d'ammoniaque pour qu'elle colore légèrement en bleu le papier de tournesol : cela fait, on ajoute à la liqueur une dissolution de chlorure barytique, ou mieux encore de chlorure calcique, ce qui produit un précipité de phosphate barytique ou calcique, si elle contenait de l'acide phosphorique, et qu'on ait démontré positivement l'absence de l'acide arsénique, de l'acide borique, de tout fluorure métallique et des acides organiques. Le carbonate potassique est préférable à l'ammoniaque pour saturer la liqueur, parce que, comme il a déjà été dit précédemment, les phosphates calcique et barytique sont un peu solubles dans des liqueurs contenant du chlorure ammonique ou d'autres sels ammoniques; c'est là ce qui fait que le chlorure calcique ou barytique ne détermine quelquefois pas de précipité dans la liqueur saturée par l'ammoniaque, lorsqu'on n'a employé qu'une très-petite quantité du phosphate qu'on se propose d'examiner.

Cependant l'emploi d'une dissolution de sulfate magnésique offre encore un moyen plus infaillible de déterminer la présence de l'acide phosphorique. On sursature d'ammoniaque la liqueur séparée du sulfure métallique et de l'excès de sulfhydrate ammonique et l'on y verse une dissolution de sulfate magnésique contenant assez d'ammoniaque libre et de chlorure ammonique pour redissoudre l'hydrate magnésique précipité. Il se forme alors un précipité de sous-phosphate ammoniaco-magnésique, insoluble dans les dissolutions des sels ammoniacaux. Veut-on démontrer la présence de l'acide phosphorique dans la combinaison ci-dessus désignée au moyen d'une dissolution de nitrate argentique, on dissoudra cette combinaison dans l'acide nitrique, et après avoir sursaturé la dissolution avec de l'ammoniaque et précipité l'oxide à l'état de sulfure métallique au moyen du sulfhydrate ammonique, on détruira par l'acide nitrique l'excès du réactif contenu dans la liqueur filtrée. Quand la liqueur aura été chauffée assez long-temps pour qu'elle ne jette plus d'odeur hépatique, on y versera une dissolution de nitrate argentique et la quantité d'ammoniaque précisément nécessaire pour neutraliser l'acide libre. Il se précipitera alors du phosphate argentique jaune. Si, dans la dissolution, il s'est formé trop de nitrate ammonique et qu'il n'y soit contenu que très-peu d'acide phosphorique, il arrive souvent que le nitrate argentique n'y développe aucun précipité.

Lorsque l'acide phosphorique est combiné avec un oxide métallique que le gaz sulfide hydrique peut précipiter de ses dissolutions acides, à l'état de sulfure métallique, on emploie ce réactif pour en opérer la précipitation, on sépare la liqueur du sulfure qui s'est produit, en la filtrant, on la chauffe, pour en dégager le sulfide hydrique qui pourrait s'y trouver dissous, et on la soumet ensuite aux épreuves qui viennent d'être décrites, afin d'y constater la présence de l'acide phosphorique.

Si l'acide phosphorique est combiné avec un oxide métallique qui ne puisse être précipité à l'état de sulfure métallique, ni de ses dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, ni de sa dissolution saturée ou sursaturée avec l'ammoniaque par le sulfhydrate ammonique, mais qui soit insoluble dans une dissolution de potasse, on parvient au moins à séparer de cet oxide la plus grande partie de l'acide phosphorique, en dissolvant le phosphate dans le moins possible d'acide, en le faisant bouillir avec un excès d'une dissolution de potasse. Par ce procédé l'oxide se pré-

cipite ordinairement, avec la couleur qui lui est propre et combiné avec une petite quantité d'acide phosphorique, tandis que la plus grande partie de ce dernier se trouve contenue, à l'état de combinaison avec de la potasse, dans la liqueur séparée du précipité par la filtration. On y découvre l'acide phosphorique de la manière ci-dessus rapportée. Les acides qui se comportent avec les réactifs de la même manière que l'acide phosphorique, sont aussi, quand on suit cette marche, séparés de la base avec laquelle ils étaient combinés. A l'aide du procédé qui vient d'être décrit, on constate la présence de l'acide phosphorique quand il était combiné avec de l'oxide chromique et de l'oxide céreux, souvent aussi cette méthode conduit plus vite que celles qui ont été exposées précédemment à la découverte de l'acide phosphorique, quand il se trouvait combiné avec de la magnésie, de l'oxide manganeux, les oxides du fer, l'oxide niccolique et autres bases.

Lorsqu'un phosphate se trouve uni à un sulfate, comme cela arrive fréquemment, et qu'en outre les sels sont à bases alcalines et par conséquent solubles dans l'eau, on peut constater la présence de l'acide phosphorique à l'aide d'une dissolution de sulfate magnésique, employée avec les précautions qui ont été indiquées dans ce qui précède.

Pour trouver l'acide phosphorique dans des quantités extrêmement petites de phosphates, on procède de la manière suivante, d'après *Thenard* et *Vauquelin*. On met au fond d'un petit tube de verre scellé à l'une de ses extrémités, un peu de potassium ou de sodium, sur lequel on place la petite quantité de substance dans laquelle on veut rechercher la présence de l'acide phosphorique, et dont il suffit pour cela d'avoir un demi-milligramme, pourvu qu'elle soit bien sèche. On fait alors chauffer le tout avec ménagement jusqu'au rouge, température à laquelle le potassium ou le sodium réduit l'acide phosphorique, et le convertit en phosphure de potassium ou de sodium, on enlève l'excès de potassium ou de sodium à l'aide d'un peu de mercure qu'on introduit dans le tube, et qu'on ne tarde pas à faire écouler. Alors, au moyen d'un tuyau délié, on souffle avec précaution sur la masse qui reste dans le tube, afin de l'humecter avec l'air expiré. Lorsqu'ensuite on la retire du tube, elle exhale avec force l'odeur caractéristique du gaz phosphure d'hydrogène.

Il est un peu difficile de découvrir, au chalumeau, la présence de l'acide phosphorique dans les phosphates solides. D'après *Berzélius*, on procède pour cela de la manière suivante. On fait fondre avec de l'acide borique, sur du charbon, un peu de la combinaison qu'on veut essayer, et lorsque la masse a cessé de se boursoufler, on enfonce dans le globule un petit bout de fil d'acier, assez long pour le dépasser des deux côtés, puis on chauffe fortement avec la flamme intérieure. Après le refroidissement, on enlève le globule de dessus le charbon, et on le met, enveloppé dans un morceau de papier, sur une enclume, où on le frappe légèrement avec un marteau, par ce moyen on opère la séparation du phosphure de fer qui s'est produit, et qui se présente sous la forme d'un culot métallique rond, attirable à l'aimant, cassant et susceptible de se briser quand on le frappe fortement avec un marteau. On ne saurait, par ce procédé, découvrir une petite quantité d'acide phosphorique dans la substance soumise à l'essai, il faut aussi que cette substance ne contienne ni acide sulfurique, ni acide arsenique, ni aucun oxide métallique capable d'être réduit par le fer, attendu que, dans ce cas, on obtient un globule également cassant, fusible, et semblable au phosphure de fer sous certains rapports. Cependant quand on a maintenu long-temps la substance en fusion avec l'acide borique, celui-ci a éliminé tant l'acide sulfurique que l'acide arsenique sous forme d'acide arsenieux. Cette méthode exige qu'on soit déjà un peu habitué à manier le chalumeau (*Berzélius* : sur l'emploi du chalumeau, page 102.)

Lorsqu'on humecte un phosphate solide avec de l'acide sulfurique, et qu'après l'avoir saisi entre les serres en platine d'une paire de pincettes, on le porte dans la flamme intérieure du chalumeau, la flamme extérieure acquiert une couleur verdâtre. Cette méthode pour découvrir l'acide phosphorique au chalumeau a été indiquée par *Fuchs*. (*Schweigger's Journal*, B. XXIV, S. 130.) Cependant elle ne donne un bon résultat que dans un petit nombre de cas, et il est à remarquer aussi que les borates produisent des phénomènes semblables.

Les phosphates sont fixes au feu, quand la base qui s'y trouve combinée avec l'acide phosphorique l'est elle-même. La plupart d'entre eux sont fusibles à une haute température. C'est ce qui arrive principalement aux surphosphates, qui, après avoir été fondus, sont insolubles dans la plupart des acides. Un très-grand nombre de ces sels sont décomposés par le charbon à la chaleur rouge, il se forme alors, dans certains cas, un phosphure métallique, et dans d'autres, surtout lorsqu'il y a un excès d'acide phosphorique, du phosphore se sublime.

—

D'après ce qui a été dit sur la manière dont l'acide phosphorique se comporte avec les réactifs, on voit que la découverte de cet acide présente fort souvent de grandes difficultés. On le reconnaît d'une manière positive à ce qu'on démontre clairement l'absence, dans les combinaisons soumises à l'essai, des autres acides dont les réactions ont de la ressemblance avec les siennes. La propriété de former avec l'oxide plombique une combinaison qui, lorsqu'elle a été fondue à la flamme du chalumeau, cristal-

lise ensuite par le refroidissement, est la seule que l'acide phosphorique ne partage avec aucun autre acide. La manière dont cet acide et les phosphates se comportent avec le potassium est également propre à lui seul. C'est donc par là seulement que ces combinaisons se distinguent de toutes les autres substances.

—

2° Acide phosphoreux.

L'acide phosphoreux s'obtient, à l'état aqueux et aussi concentré que possible, en décomposant le chlorure phosphoreux par le moyen de l'eau et évaporant la liqueur avec ménagement. Il forme alors un liquide épais, sirupeux, qui ne peut pas toujours cristalliser, mais qui donne cependant des cristaux dans certaines circonstances. Il est très-soluble dans l'eau, et s'y dissout en toutes proportions, mais la dissolution absorbe lentement de l'oxigène, et se convertit partiellement en acide phosphorique. Lorsqu'on chauffe de l'acide phosphoreux aqueux aussi concentré que possible, sur une petite lampe à esprit de vin, dans une petite cuiller en platine ou dans tout autre vaisseau, il se dégage un gaz, qui, par l'effet de la chaleur, brûle avec une flamme verdâtre, en répandant une fumée blanchâtre. Si l'on chauffe l'acide dans une petite cornue, il s'en dégage un gaz qui ne s'enflamme pas de lui-même au contact de l'air, qui a une odeur très-désagréable, et qui, lorsqu'on y met le feu, brûle avec une flamme vive, en donnant une fumée blanche. Quand on fait passer ce gaz dans une dissolution de nitrate argentique, la moindre parcelle en suffit pour produire dans cette liqueur d'abord un trouble brun et ensuite un précipité brun noir, qui est de l'argent métallique; la liqueur contient alors de l'acide phosphorique. Toutes les fois qu'on chauffe l'acide phosphoreux liquide, soit dans une cuiller en platine, soit dans une cornue, il reste de l'acide phosphorique.

L'acide phosphoreux forme avec les bases des sels, dont ceux qui sont produits par les alcalis jouissent seuls d'une grande solubilité dans l'eau. Les phosphites qui ont pour base une terre ou un oxide métallique proprement dit, ne sont pas tous insolubles dans l'eau, mais ne s'y dissolvent pour la plupart que très difficilement. Cependant tous les phosphites sont dissous par les acides libres. Ces dissolutions des phosphites dans les acides réduisent, comme celle de l'acide phosphoreux lui-même, plusieurs oxides métalliques aisément réductibles. Elles précipitent l'or, à l'état métallique, de sa dissolution. Lorsque, dans une dissolution de chlorure mercurique, on en verse une d'acide phosphoreux, sans toutefois mettre cette dernière en trop grande quantité, il se produit un précipité blanc de chlorure mercureux, qui est insoluble dans l'acide hydrochlorique, et dont la quantité augmente par l'effet d'un repos prolongé. Ce précipité est converti en mercure métallique par une plus grande quantité d'acide phosphoreux, et la réduction s'opère surtout d'une manière rapide avec le secours de la chaleur. Une dissolution d'un sel cuivrique est également réduite par l'acide phosphoreux, mais seulement à la faveur de l'ébullition.

Les dissolutions des sels neutres des terres et des oxides métalliques produisent dans celles des phosphites neutres ou alcalins des précipités qui ne sont cependant point aussi insolubles que ceux qu'elles déterminent dans les dissolutions des phosphates. Aussi arrive-t-il fort souvent à ces précipités de ne se manifester que quand les dissolutions ne sont point trop étendues. Leur quantité augmente aussi beaucoup par l'effet d'un repos prolongé de la liqueur et par celui de l'ébullition. Le phosphite plombique paraît être le plus insoluble de tous les phosphites; c'est pourquoi la dissolution d'acétate ou de chlorure plombique détermine un précipité blanc de phosphite plombique, même dans des dissolutions fort étendues de phosphites.

A l'état solide, tous les phosphites subissent une décomposition quand on les fait rougir, et se convertissent en phosphates. Pendant cette opération, la plupart d'entre eux dégagent du gaz hydrogène, parce que leur eau de cristallisation se décompose, et que l'oxigène de cette eau sert à transformer l'acide phosphoreux en acide phosphorique. Les phosphites neutres se convertissent alors en phosphates neutres par la calcination. A cette classe appartiennent les combinaisons de l'acide phosphoreux avec les alcalis fixes, les terres et beaucoup d'oxides métalliques. Le gaz hydrogène qui se dégage contient de très-légères traces de phosphore, et le phosphate produit doit aussi à une petite quantité de ce corps une couleur faiblement rougeâtre ou brunâtre, tandis qu'à l'état de pureté il est blanc. Mais cette coloration du phosphate produit par la calcination n'apparaît qu'après le refroidissement. Si l'on fait chauffer le sel, il devient incolore, et si on le dissout dans l'acide hydrochlorique, on obtient pour résidu quelques faibles traces d'une substance rougeâtre qui contient du phosphore. D'autres phosphites, dans lesquels il entre moins d'eau de cristallisation, sont convertis en sous-phosphates par la calcination, durant laquelle il se dégage un mélange de gaz hydrogène et de gaz phosphore d'hydrogène, qui ne s'enflamme point spontanément à l'air, mais qui brûle vivement lorsqu'on y met le feu, et répand alors une fumée blanche. Le phosphite plombique appartient à cette espèce de phosphites.

On peut faire ces expériences même sur des quantités fort petites de phosphites, en les chauffant sur la lampe à esprit de vin, dans un tube de verre scellé à l'un de ses bouts, et tiré au-dessus de l'endroit où se trouve le sel en une longue pointe qu'on a courbée ensuite.

Au chalumeau, les phosphites pourraient être distingués d'autres combinaisons par le même

méthode que *Berzélius* a indiquée pour les phosphates (p. 74).

—

L'acide phosphoreux concentré se comporte d'une manière tellement caractéristique, quand on le fait chauffer, qu'on ne saurait le confondre avec aucun des acides dont il a été question jusqu'ici. La manière dont les phosphites se comportent lorsqu'on les fait rougir dans une cornue est également si remarquable, qu'elle les distingue sans peine des autres sels.

—

Une combinaison d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique, que beaucoup de chimistes regardent comme un acide particulier et appellent *acide hypophosphorique*, prend naissance quand du phosphore se résout en liquide à l'air humide. L'acide phosphoreux qu'elle contient fait que, quand elle est concentrée, elle se comporte comme cet acide dès qu'on la fait chauffer : si on la traite par des bases, elle donne des phosphates et des phosphites.

—

2° ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.

L'acide hypophosphoreux aqueux et aussi concentré que possible, ressemble tellement à l'acide phosphoreux concentré, par la manière dont il se comporte, qu'on peut à peine l'en distinguer. On ne l'a point encore obtenu cristallisé. Les dissolutions d'or et de chlorure mercurique sont réduites plus rapidement par lui que par l'acide phosphoreux, et avec les mêmes phénomènes. Il se comporte absolument de même que l'acide phosphoreux quand on le chauffe.

L'acide hypophosphoreux forme avec toutes les bases des sels qui sont solubles dans l'eau. Aussi les dissolutions des sels de terres et d'oxides métalliques ne produisent-elles point de précipité dans celles des hypophosphites, à moins que la réduction de l'oxide métallique n'ait lieu; mais cette réduction n'arrive que quand on verse des dissolutions d'or, de mercure, d'argent ou de cuivre, soit dans l'acide hypophosphoreux pur, soit dans la dissolution de ses sels rendus acide par l'addition d'un acide libre. La réduction ne s'opère non plus, dans les dissolutions cuivriques, que quand les liqueurs sont très-concentrées, et qu'on les chauffe long-temps.

Lorsqu'après avoir ajouté un peu de potasse ou de soude dissoute à la dissolution d'un hypophosphite on fait bouillir le tout, il se fait un dégagement de gaz hydrogène et l'hypophosphite se transforme en phosphate. De même, si l'on ajoute de la baryte, de la strontiane ou de la chaux à la dissolution d'un hypophosphite, celui-ci se convertit, mais moins rapidement qu'avec un alcali, en phosphate avec dégagement de gaz hydrogène.

Les dissolutions des hypophosphites ne se décomposent point par l'ébullition avec des bases énergiques.

A l'état solide, tous les hypophosphites se décomposent lorsqu'on les fait rougir. Quand on les calcine dans une petite cornue, en suivant le procédé indiqué précédemment (p. 75) pour les phosphites, et qu'on plonge le bec de la cornue dans l'eau, la plupart de ces sels dégagent un gaz, qui, pour la plus grande partie, s'enflamme spontanément au contact de l'air, brûle en répandant une fumée blanche, et laisse à la surface de l'eau un dépôt brun-jaune de phosphore. Si l'on fait passer ce gaz à travers une dissolution de nitrate argentique, la moindre bulle détermine une coloration en brun-noir, et une plus grande quantité de gaz donne naissance à un précipité noir, qui devient blanc par le repos ou par l'action de la chaleur, et qui consiste en argent pur : de l'acide phosphorique se trouve alors dans la liqueur. Lorsqu'on fait passer le gaz à travers une dissolution de chlorure mercurique, il résulte de là un précipité jaune. Dans la décomposition des hypophosphites produite par la chaleur rouge, il se sublime une faible trace de phosphore, et il reste un phosphate neutre, qui paraît un peu rougeâtre ou brunâtre après le refroidissement, mais qui n'a pas de couleur tant qu'il est échauffé. Le phosphate neutre ainsi produit se dissout très-facilement aussi dans l'acide hydrochlorique, en laissant une fort petite quantité d'une substance insoluble rouge, qui contient du phosphore. Les combinaisons de l'acide hypophosphoreux avec les alcalis fixes, les terres et la plupart des oxides métalliques, subissent ce genre de décomposition quand on les fait rougir au feu. Il n'y a que les combinaisons de l'acide hypophosphoreux avec les oxides cobaltique et niccolique, qui, lorsqu'on les fait rougir, dégagent en se décomposant, un mélange de gaz hydrogène et de gaz phosphure d'hydrogène non susceptible de s'enflammer spontanément, tandis qu'il reste un surphosphate métallique, qui ne se dissout point dans l'acide hydrochlorique parce qu'il a été calciné au rouge, et qui ne devient soluble dans l'eau qu'après qu'on l'a fait bouillir avec de l'acide sulfurique.

—

L'acide hypophosphoreux libre ne peut être confondu avec aucun autre acide, si ce n'est avec l'acide phosphoreux, puisqu'il se comporte de même que ce dernier quand on le fait chauffer. Pour distinguer ces deux acides l'un de l'autre, on les sature avec précaution au moyen d'un alcali fixe, ou mieux d'une terre alcaline, par exemple de la baryte, et l'on évapore la dissolution jusqu'à siccité, puis on fait

rougir le sel sec, dans une petite cornue, sur la lampe à esprit de vin. Si alors il se dégage du gaz phosphure d'hydrogène inflammable spontanément, l'acide était de l'acide hypophosphoreux; mais s'il se dégage du gaz hydrogène qui ne s'enflamme pas spontanément au contact de l'air, et qui, lorsqu'on y met le feu, brûle avec une flamme bleue, sans répandre de fumée blanche, l'acide était de l'acide phosphoreux. Si l'on a une assez grande quantité d'acide hypophosphoreux à sa disposition, on peut déjà le distinguer de l'acide phosphoreux à ce que sa dissolution, même concentrée, quand elle a été saturée avec précaution au moyen d'un alcali, ne donne pas de précipité par les dissolutions de sels ayant pour base une terre ou un oxide métallique, ce qui ne s'observe pas avec l'acide phosphoreux.

La propriété dont jouissent les hypophosphites, à l'exception des hypophosphites cobaltique et niccolique, de dégager du gaz phosphure d'hydrogène spontanément inflammable, lorsqu'on les fait rougir dans une petite cornue, les distingue tellement de tous les autres sels, qu'on ne saurait les confondre avec aucun.

8. ACIDE BORIQUE.

L'acide borique forme, à l'état de pureté, un verre incolore, transparent et cassant, qui entre en fusion au rouge obscur, et qui ne se volatilise point. Après avoir été fondu dans des vaisseaux en platine, l'acide borique se dissout un peu difficilement dans l'eau. Si alors on le fait dissoudre dans de l'eau chaude, la liqueur dépose par le refroidissement des paillettes cristallines, nacrées et onctueuses au toucher, d'acide borique hydraté, qui sont peu solubles dans l'eau. La dissolution rougit bien le papier de tournesol bleu, mais elle brunit aussi le papier de curcuma, comme ferait une dissolution alcaline. Lorsqu'on évapore lentement une dissolution aqueuse d'acide borique, une grande quantité de ce dernier se volatilise avec les vapeurs d'eau. L'acide borique est soluble aussi dans l'alcool, à la flamme duquel il communique une couleur verte, qui devient surtout sensible quand on remue la dissolution ou quand l'alcool est presque entièrement consumé. Cette coloration qu'il donne à la flamme de l'alcool est ce qui caractérise le mieux l'acide borique. Lorsqu'on évapore la dissolution alcoolique de cet acide, les vapeurs de l'alcool en entraînent beaucoup avec elles.

Parmi les borates, il n'y a que ceux dont la base est alcaline qui soient facilement solubles dans l'eau. Les combinaisons de l'acide borique avec les terres et les oxides métalliques proprement dits sont, à l'état neutre, sinon insolubles, du moins pour la plupart peu solubles dans l'eau. Voilà pourquoi les dissolutions neutres de sels ayant pour base une terre ou un oxide métallique ne produisent de précipité, dans la dissolution neutre des borates alcalins, que quand les liqueurs ne sont point trop étendues. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on mêle les dissolutions des borates avec une dissolution de *chlorure barytique* qui ne soit pas trop étendue; le précipité qui résulte de cette réaction se dissout complétement dans une grande quantité d'eau; il est plus soluble encore dans une dissolution de chlorure ammonique ou dans un excès de chlorure barytique. Le précipité qu'une dissolution de *chlorure calcique* détermine dans celles des borates, est encore plus soluble que le borate barytique dans l'eau et surtout dans une dissolution de chlorure ammonique ou de chlorure calcique. Cependant, le précipité qu'une dissolution de *nitrate plombique* fait naître dans celles des borates, est beaucoup moins soluble.

Une dissolution de *nitrate argentique* fait naître, dans les dissolutions concentrées des borates, un précipité blanc de borate argentique, soluble dans l'eau d'une manière complète et sans altération. Une dissolution d'un borate étendue de beaucoup d'eau développe dans celle du nitrate argentique un précipité brun, insoluble dans l'eau en quelque quantité qu'on l'ajoute, et consistant en oxide argentique exempt d'acide borique. L'un et l'autre précipité, celui du borate argentique et celui d'oxide argentique, sont faciles à dissoudre dans l'acide nitrique dilué et dans l'ammoniaque.

Une dissolution de *chlorure mercurique* opère dans celles des borates, un précipité rouge-brun, formé d'une combinaison d'oxide mercurique avec du chlorure mercurique et exempt d'acide borique. Il est insoluble dans l'eau. Une dissolution de *nitrate mercureux* produit dans celles des borates un précipité brun.

Lorsqu'on décompose des borates solubles en les faisant bouillir avec de l'acide *sulfurique étendu*, il se forme dans la liqueur, par le refroidissement, des paillettes cristallines d'acide borique peu soluble. On peut aisément reconnaître ces paillettes aux propriétés qui ont été indiquées plus haut, mais il faut avoir soin auparavant de les laver avec un peu d'eau, pour enlever et l'acide sulfurique qui pourrait y rester adhérent, et le sulfate qui s'est formé.

Quand, après avoir pulvérisé les borates, on les humecte avec quelques gouttes d'acide sulfurique dans une petite capsule en porcelaine ou dans un creuset en platine, qu'ensuite on verse dessus de l'alcool, et qu'on met le feu à ce dernier, il brûle avec une flamme verte, dont la teinte devient bien prononcée surtout lorsqu'on remue la liqueur. Il est à remarquer, sous ce rapport, que des chlorures métalliques sur lesquels on verse de l'acide sulfurique et de l'alcool, peuvent communiquer à la flamme de ce dernier une couleur bleu verdâtre, qui tient à de l'éther hydrochlorique produit dans le cours de l'opération, mais qui ressemble fort peu à

celle dont la présence de l'acide borique détermine la manifestation.

D'après *Turner*, pour reconnaître les borates au chalumeau, on les mêle avec un mélange d'une partie de spath fluor en poudre et quatre parties et demie de bisulfate potassique, on détrempe le tout dans un peu d'eau, et on l'expose, sur un fil de platine, à la pointe de la flamme intérieure; peu de temps après la fusion, on voit se manifester autour de la flamme une couleur verte, qui ne tarde pas à s'effacer et qui ne reparaît plus. (*Berzélius*, Traité de Chimie, t. III, page 350).

—

Le plus sûr caractère pour reconnaître l'acide borique est la couleur verte que cet acide libre et les borates décomposés par l'acide sulfurique communiquent à la flamme de l'alcool.

9. ACIDE SILICIQUE.

L'acide silicique pur, lorsqu'il a été préparé par l'art, forme une poudre blanche qui croque sous la dent. La nature nous l'offre cristallisé dans le cristal de roche, et compacte dans le quarz; il est alors blanc ou souvent coloré par des traces très-faibles d'oxide manganique ou d'oxide ferrique. Le cristal de roche et le quarz rayent légèrement le verre, ils sont moins durs que le diamant et quelques pierres gemmes.

Tel qu'on le trouve dans la nature, l'acide silicique est insoluble dans l'eau et dans presque tous les acides. Celui même qu'on a obtenu par les procédés de l'art ne se dissout également ni dans l'eau, ni dans la plupart des acides, après avoir subi l'action de la chaleur rouge. Son insolubilité dans l'eau l'empêche par conséquent de dégager l'acide carbonique avec effervescence des carbonates. Cependant, lorsqu'on fond de l'acide silicique avec des carbonates alcalins, il se combine avec les bases, tandis que l'acide carbonique s'échappe en faisant effervescence. Aussi, lorsqu'on projette de l'acide silicique dans du carbonate potassique ou sodique fondu, la liqueur produit-elle la même effervescence que quand on verse la dissolution d'un acide dans celle d'un carbonate.

Parmi les acides, l'*acide hydrofluorique* est le seul qui dissolve facilement la poudre, soit de l'acide silicique qu'on a fait rougir au feu, soit de celui qui se rencontre dans la nature. Plus la dissolution aqueuse de l'acide hydrofluorique est concentrée, et plus aussi l'acide silicique s'y dissout avec facilité. Lorsque l'acide hydrofluorique est assez fort pour fumer à l'air, il se dégage tant de chaleur pendant la dissolution de l'acide silicique, que le tout entre en ébullition. Mais on ne peut faire l'opération que dans des vases métalliques, parce que l'acide hydrofluorique attaque également l'acide silicique contenu dans le verre.

L'acide silicique qu'on n'a point fait rougir, ou qui du moins n'a pas été desséché avec trop de force, n'est souvent pas complétement insoluble dans l'eau et les acides. Lorsqu'on le sépare du chloride silicique, et principalement du fluoride silicique, par le moyen de l'eau, il s'en dissout une petite quantité dans l'eau, mais celle-ci n'acquiert par là ni aucune saveur, ni la propriété de rougir le papier de tournesol. L'acide silicique ne peut être reconnu dans cette dissolution qu'autant qu'on évapore la liqueur à siccité, et qu'on verse sur le résidu sec de l'eau, dans laquelle il ne se dissout plus.

Une dissolution de *potasse* dissout aisément, avec le secours de la chaleur, l'acide silicique qui a été desséché, mais non rougi au feu; la dissolution ne se prend point en gelée par le refroidissement. Les dissolutions de *carbonate potassique* et de *carbonate sodique* dissolvent également avec facilité, à chaud, l'acide silicique desséché au feu, mais la liqueur se prend, quand elle est refroidie, en une gelée opaline, qui est d'autant plus ferme et qui se forme d'autant plus rapidement que la dissolution est plus concentrée. L'acide silicique qu'on a fait rougir se dissout aussi, mais moins aisément que l'autre, dans les dissolutions des alcalis purs et des carbonates alcalins fixes.

Parmi les silicates, ceux qui contiennent un alcali et un grand excès de cette base, sont solubles dans l'eau. Plus la quantité d'acide silicique est considérable dans ces combinaisons, moins celles-ci ont de facilité à se dissoudre dans l'eau, et quand elles contiennent une très-grande proportion d'acide silicique, elles résistent à l'action de l'eau et des acides, il faut cependant excepter l'acide hydrofluorique. Le verre est au nombre des combinaisons de ce dernier genre. Lorsqu'on dissout dans beaucoup d'eau des silicates d'alcalis fixes contenant un grand excès de base, et qu'on sursature cette dissolution avec de l'acide hydrochlorique ou avec un autre acide, il ne se produit pas de précipité d'acide silicique, mais le silicate alcalin se dissout dans l'acide étendu. Cependant, si l'on évapore la liqueur acide lorsqu'elle est parvenue à un certain degré de concentration, l'acide silicique se sépare, après le refroidissement, en une gelée transparente, ayant beaucoup de ressemblance avec celle qui se forme par le refroidissement d'une dissolution de colle animale dans l'eau bouillante. Quand on verse de l'eau sur cette gelée, la plus grande partie de l'acide silicique se réduit en flocons déliés et insolubles, mais il s'en dissout aussi une partie dans l'eau, parce que la dissolution du silicate alcalin dans l'acide n'a point été totalement décomposée par l'évaporation. Mais si l'on a évaporé la gelée silicique jusqu'à parfaite siccité, et qu'on traite le résidu par l'eau, l'acide silicique tout entier reste sans se dissoudre.

Lorsque le sous-silicate alcalin contient un peu plus d'acide silicique, mais qu'il est cepen-

dant encore soluble dans l'eau, l'acide hydrochlorique versé dans cette dissolution en quantité suffisante pour la saturer, sépare une partie de l'acide silicique sous la forme de flocons déliés et insolubles, tandis que l'autre portion de cet acide reste dissoute dans la liqueur acide : cette dernière portion forme une gelée par l'évaporation, et ne se sépare complètement que quand on dessèche tout-à-fait la dissolution et qu'on traite le résidu sec par l'eau. Plus la dissolution aqueuse d'un pareil sous-silicate alcalin est étendue, moins il s'en sépare d'acide silicique quand on la sature avec de l'acide hydrochlorique. Si elle est très-concentrée, et qu'elle contienne une assez grande quantité d'acide silicique, celui-ci s'en sépare avec une telle abondance, par l'addition de l'acide hydrochlorique, que la liqueur entière se prend en un magma épais.

Les sous-silicates barytique, strontianique et calcique se comportent, du moins avec les acides, de même que les sous-silicates alcalins. Quand on les traite par l'acide hydrochlorique, la plus grande partie de l'acide silicique est mise en liberté, mais une partie de cet acide reste en dissolution, et forme une gelée, quand on concentre la liqueur acide par l'évaporation : cette portion d'acide silicique ne se sépare non plus complètement que lorsque, après avoir évaporé la gelée jusqu'à siccité, on traite le résidu par l'eau.

Les autres silicates sont insolubles dans l'eau. On peut les partager en deux classes, relativement à la manière dont ils se comportent avec les acides, en effet les uns sont décomposés par les acides forts, tels que l'acide hydrochlorique concentré ; les autres résistent à l'action des acides les plus puissans.

Les silicates décomposables par l'acide hydrochlorique ne subissent pas tous le même genre de décomposition. Quand, après avoir réduit le sel en poudre fine, on verse dessus de l'acide hydrochlorique à froid, il lui arrive souvent de se décomposer d'une manière subite. Beaucoup de chaleur se dégage dans l'opération, et le tout se prend en un magma gélatineux. Si alors on verse de l'eau sur ce magma, les bases qui auparavant étaient combinées avec de l'acide silicique se dissolvent à l'état de chlorures métalliques, tandis que l'acide silicique reste sous la forme de flocons déliés. Ici se rangent surtout plusieurs silicates que l'on rencontre dans la nature, qui portent le nom de zéolithes, et parmi lesquels il faut principalement rapporter ceux qui contiennent de l'eau de cristallisation, dans la plupart des cas cependant, ils ne sont point attaqués du tout par l'acide hydrochlorique, lorsqu'on les a préalablement fait rougir au feu. Souvent, au contraire, les silicates réduits en poudre très-fine ne sont décomposés par l'acide hydrochlorique qu'à la faveur d'une digestion prolongée, et sans qu'il se produise de magma gélatineux ou de gelée, la silice se sépare en poudre ténue de l'acide hydrochlorique.

Les silicates qui résistent à l'action des acides se décomposent, avec dégagement de gaz acide carbonique, quand on fait rougir leur poudre avec trois fois son poids de carbonate potassique ou sodique. On mêle la poudre du silicate avec le carbonate alcalin pulvérisé dans un creuset en platine, où l'on fait rougir le mélange. Si la combinaison contient beaucoup d'acide silicique, on obtient une masse fondue après la calcination ; si l'acide silicique y est moins abondant, la masse n'est que frittée après avoir subi l'action du feu. Quand on la traite par l'acide hydrochlorique étendu, les bases qui étaient combinées avec l'acide silicique se dissolvent dans ce réactif, tandis que la plus grande partie de l'acide silicique se sépare, mais il en reste cependant en dissolution une certaine quantité, qui forme une gelée lorsque la liqueur acide a été amenée par l'évaporation à un certain degré de concentration. Cependant, s'il n'y a que très-peu d'acide silicique dans la combinaison, il peut arriver que la masse calcinée se dissolve tout entière dans l'acide hydrochlorique étendu.

Beaucoup de silicates semblent d'abord ne point être attaqués par les acides, mais lorsqu'on les laisse long-temps en digestion avec ces réactifs, ils finissent cependant par se décomposer, surtout lorsqu'on emploie de l'acide sulfurique qui ne soit étendu que d'une petite quantité d'eau. L'acide sulfurique décompose presque tous les silicates par l'effet d'une digestion prolongée.

Quelques silicates, en petit nombre, ne sont décomposés complètement, ni par les acides, ni par la calcination avec du carbonate alcalin. Leur décomposition n'a lieu qu'autant qu'après les avoir réduits en poudre très-fine et mêlés avec trois fois leur poids de potasse pure, on les fasse rougir dans un creuset en argent.

Parmi les silicates qu'on rencontre dans la nature, les suivans : apophyllite, natrolite, scolézite, mésolite, mésole, analcime, laumonite, harmotome potassique, leucite, éléolite, sodalite, cronstedtite, ilvaïte, gehlenite, scapolite, spath en table, néphéline, chabasie, pectolite, okenite, davyne, gadolinite, allophane, helvine, datolite, botryolite, haüyne, nosiane, [illegible], eudialite, orthite, calamine, dioptase, écume de mer, cuivre siliceux, stilbite, épistilbite, heulandite, anorthite, titanite (sphène), pyrosmalite, cérite, cérine et urane[illegible], sont décomposés complètement par l'acide hydrochlorique. Les premières de ces combinaisons forment une gelée quand on verse de l'acide hydrochlorique sur leur poudre, ce qui n'arrive point aux dix dernières, dont quelques-unes ne subissent une décomposition complète que quand, après les avoir réduites en poudre extrêmement fine, on les fait digérer pendant long-temps et à une très-forte chaleur

dans cet acide. La plupart d'entre elles, mais non toutes cependant, résistent à l'action des acides quand elles ont été rougies au feu. Quelques-unes principalement parmi les dernières sont décomposées par les acides, même après avoir subi la calcination.

Les silicates suivans, qui existent dans la nature, résistent absolument à l'action des acides, ou sont difficilement décomposés par eux, quand ils ont été réduits en poudre, de sorte qu'on ne peut point se servir de ces réactifs pour les analyser, il faut, pour les décomposer, les fondre avec du carbonate potassique : feldspath, albite, rhyacolite, pétalite, spodumène, spodumène sodique, labradorite, andalousite, harmotome barytique, olivine, prehnite, manganèse carbonaté, mica, lépidolite, talc, chlorite, pinite, achmite, amphibole, anthophyllite, pyroxène, diallage, spath chatoyant, épidote, idocrase, grenat, dichroïte, staurotide, émeraude, euclase, tourmaline, axinite, topaze, chondrodite, picrosmine, carpholite, pierre de lard, serpentine, pierre-ponce, obsidienne, rétinite.

A cette catégorie appartiennent aussi les différentes espèces de verres artificiels et les pierres gemmes factices.

Parmi les silicates qui résistent à l'action des acides et à la fusion avec du carbonate alcalin, et qui ne se décomposent complètement que lorsqu'on les fait rougir avec de la potasse pure, il n'y en a que trois qu'on trouve dans la nature, savoir : zircone, cyanite et cymophane.

Au chalumeau, l'acide silicique se reconnaît à ce qu'il ne se dissout pas du tout, ou on ne le dissout qu'en quantité extrêmement petite, dans un globule de sel de phosphore, même après une très-longue insufflation. Pendant qu'on souffle, l'acide silicique nage dans le globule liquide, et forme une masse gonflée, translucide, qu'on aperçoit mieux pendant la fusion qu'après le refroidissement. Lorsqu'on traite un silicate avec du sel de phosphore au chalumeau, les bases se dissolvent dans ce sel, et l'acide silicique mis à nu nage dans le globule. Au contraire, l'acide silicique se dissout complètement dans le borax, mais seulement avec beaucoup de lenteur. Traité par la soude, au chalumeau, sur du charbon, il fond en un globule parfaitement limpide, et du gaz acide carbonique se dégage avec effervescence. Il n'y a que peu de substances qui, avec la soude, produisent au chalumeau un globule en fondant ; et parmi celles-là, il n'y a que l'acide silicique qui forme ainsi un verre incolore, limpide et transparent, ce qui le fait aisément reconnaître. Lors même que l'acide silicique contient une petite quantité d'une terre, il produit encore un verre limpide par sa fusion avec de la soude. C'est ce qui arrive, par exemple, au feldspath. Mais plus un silicate contient de terres, ou, en général, de bases non alcalines, plus aussi la combinaison qu'il forme avec la soude est infusible, surtout lorsqu'on ajoute beaucoup de cette dernière. (*Berzélius*, sur l'emploi du chalumeau, p. 108 et 174.)

—

L'acide silicique diffère des autres substances en ce qu'au moins lorsqu'on l'a fait rougir au feu, il est insoluble dans tous les acides, à l'exception de l'acide hydrofluorique. Le plus sûr caractère pour reconnaître ses combinaisons et pour les distinguer de toutes les autres substances, est la manière dont elles se comportent au chalumeau avec le sel de phosphore et la soude.

10. ACIDE TANTALIQUE.

A l'état de pureté, l'acide tantalique forme une poudre blanche et infusible, qui ne rougit point le papier de tournesol humide. Il est tout-à-fait insoluble dans les acides et dans les dissolutions d'alcalis, mais il se dissout dans la potasse caustique, quand on le fond avec elle ; traité de même par les carbonates alcalins fixes, il en dégage l'acide carbonique avec effervescence, et se combine avec eux. Le bisulfate potassique le dissout également, quand on le fond avec lui. Lorsqu'on traite par l'eau la masse qui résulte de la fusion de l'acide tantalique avec le bisulfate potassique, l'acide reste à l'état d'hydrate, qui ne se dissout point.

L'hydrate d'acide tantalique est une poudre insoluble dans l'eau, mais qui rougit le papier de tournesol sur lequel on l'étale, après l'avoir humecté. Il se dissout en très-petite quantité dans l'acide sulfurique concentré, mais l'eau le précipite de cette dissolution. L'*acide hydrofluorique* le dissout totalement, mais tous les autres acides n'en dissolvent que de très petites quantités. L'acide tantalique hydraté se dissout en assez grande quantité dans une dissolution de *bicarbonate potassique* avec laquelle on le fait bouillir ; la liqueur donne un précipité jaune par la dissolution du cyanure *ferroso-potassique*, et un précipité jaune orangé par la *teinture de noix de galle*.

L'hydrate de l'acide tantalique est soluble dans une dissolution de *potasse*. C'est pourquoi, lorsqu'on fond avec de la potasse caustique, dans un creuset en argent, de l'acide tantalique qui a été rougi au feu, la masse fondue se dissout dans l'eau. L'acide tantalique est précipité de cette dissolution par l'acide hydrochlorique et par d'autres acides, dont un excès ne le redissout point. Mais quand on l'a fait fondre avec des carbonates alcalins fixes, le tantalate potassique qui résulte de cette opération ne se dissout point dans l'eau, parce qu'il est insoluble dans le carbonate alcalin en excès, mais une fois qu'on a enlevé cet excès de carbonate par le moyen de l'eau froide, le tantalate potassique peut être dissous dans l'eau bouillante. Il suffit déjà de l'acide carbonique de l'air pour précipiter l'acide tantalique de cette dissolution.

Le sulfhydrate ammonique n'exerce aucune

action sur l'hydrate de l'acide tantalique. Quand on ajoute du sulfhydrate ammonique à la dissolution de l'acide tantalique dans le bioxalate potassique, l'acide est précipité par l'ammoniaque, tandis que du gaz sulfide hydrique se dégage.

Au *chalumeau*, l'acide tantalique est dissous par le sel de phosphore en un verre limpide, ce qui le distingue de l'acide silicique. Il se dissout dans le borax, et produit un verre limpide, incolore, mais qui devient d'un blanc laiteux, soit à l'instant même où il se refroidit, soit lorsque après qu'il s'est refroidi, on le fait de nouveau chauffer très-doucement. L'acide tantalique se combine avec la soude, en produisant une effervescence, mais il n'est point réduit par elle, sur le charbon. (*Berzélius*, sur l'emploi du chalumeau, p. 120.)

—

L'acide tantalique diffère d'un grand nombre de substances parce que, après avoir été rougi au feu, il est insoluble dans tous les dissolvans. Mais ce qui le distingue le mieux de toutes les substances, c'est qu'il se dissout dans l'eau après avoir été fondu avec de la potasse pure, et que l'acide hydrochlorique produit dans cette dissolution alcaline un précipité d'acide tantalique qui ne se redissout point dans un excès d'acide hydrochlorique. Il diffère encore de la silice par la manière dont il se comporte au chalumeau.

11. ACIDE TITANIQUE.

L'acide titanique pur forme une poudre blanche, quand on l'a préparé en faisant rougir l'acide titanique aqueux qui a été précipité par l'ébullition de sa dissolution dans l'acide hydrochlorique. Mais lorsqu'on l'a précipité de sa dissolution par le moyen d'un alcali, et qu'ensuite on l'a fait rougir, il forme des grumeaux cohérens, d'une faible couleur brunâtre claire, qui ont beaucoup d'éclat. L'acide titanique est quelquefois coloré en jaunâtre ou rougeâtre, mais alors il contient une faible trace d'oxide ferrique. Lorsqu'on le chauffe, il prend une teinte jaune citrine, mais il perd cette teinte en se refroidissant, et redevient blanc.

L'acide titanique rougi au feu est insoluble dans tous les acides. Lorsqu'on le fait rougir avec des alcalis fixes, purs ou carbonatés, il se combine avec eux, et dégage des carbonates l'acide carbonique, avec effervescence. La combinaison fondue est cristalline. L'eau par laquelle on la traite entraîne l'alcali en excès, et laisse du surtitanate alcalin. Celui-ci se dissout dans l'acide hydrochlorique avec lequel on le fait digérer à une chaleur extrêmement douce. Mais si l'on fait bouillir pendant long-temps cette dissolution acide, après l'avoir étendue d'eau, la plus grande partie de l'acide titanique se sépare sous la forme d'un précipité blanc et pesant. Quand on recueille ce précipité sur un filtre, la liqueur passe claire à travers le papier, tant qu'elle continue à être acide ; mais si on lave l'acide titanique avec de l'eau pure, celle-ci traverse facilement le papier même le plus épais, et entraîne mécaniquement avec elle tout l'acide, dont il finit par ne plus rien rester du tout sur le filtre, quand on prolonge assez le lavage. L'acide titanique qui se précipite, par l'ébullition, des dissolutions des titanates alcalins dans l'acide hydrochlorique, n'est qu'extrêmement peu soluble dans les acides, si, au contraire, on a eu recours à l'ammoniaque pour le précipiter, on parvient sans peine à le filtrer, et il se redissout complètement dans les acides, pourvu qu'on l'ait lavé à l'eau froide. Quand on s'est servi au contraire d'eau chaude pour opérer le lavage, la dissolution dans les acides ne se fait pas d'une manière complète.

De volumineux précipités blancs d'acide titanique aqueux sont produits dans la dissolution hydrochlorique des titanates alcalins par les dissolutions de *potasse*, d'*ammoniaque*, de *carbonate potassique*, de *bicarbonate potassique*, et de *carbonate ammoniacal*. Ces précipités ne sont point solubles dans un excès des réactifs, mais l'acide titanique qui les constitue se redissout complètement dans un excès d'acide hydrochlorique, quand ce n'est pas par l'eau chaude que le lavage a été fait. Les carbonates alcalins dissolvent une petite quantité d'acide titanique, mais si faible qu'on ne doit point en tenir compte dans les analyses qualitatives.

Lorsque la dissolution des titanates alcalins dans l'acide hydrochlorique ne contient pas trop d'acide libre, lorsque, par exemple, elle a été préparée de manière qu'une partie du titanate traité par l'acide hydrochlorique soit restée sans se dissoudre et ait été séparée, par la filtration, de la dissolution étendue d'eau, on voit paraître des précipités blancs en ajoutant à cette dernière de l'acide *sulfurique* étendu, de l'*acide arsenique*, de l'*acide phosphorique*, de l'*acide tartrique*, mais surtout de l'*acide oxalique*. Ces précipités consistent en acide titanique combiné avec les acides qui les ont produits. Ils sont complètement redissous par un excès de l'acide dont on s'est servi, de même que par l'acide hydrochlorique. Cependant le précipité d'oxalate d'acide titanique exige une assez grande quantité de ce dernier acide pour se dissoudre. D'autres acides, tels que les acides nitrique, acétique et succinique, ne produisent pas de précipités dans les dissolutions des titanates alcalins par l'acide hydrochlorique.

Quand une dissolution de titanate alcalin dans l'acide hydrochlorique contient le moins possible de ce dernier, la *teinture de noix de galle* y fait naître un précipité rouge orangé. Si l'on verse de la teinture de noix de galle sur de l'acide titanique qui a été précipité de sa dissolution par l'ébullition, il se colore en rouge-orangé ou en brun-jaune.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique*, donne dans les dissolutions de l'acide titanique

au moyen des acides un précipité vert foncé sale de cyanure ferroso-titanique.

Le sulfide hydrique dissous dans l'eau ou gazeux ne produit pas de précipité dans les dissolutions acides des titanates alcalins.

Lorsqu'on verse du sulfhydrate ammonique en excès dans les dissolutions acides des titanates alcalins, il se forme un précipité blanc d'acide titanique, tandis que du gaz sulfide hydrique se dégage. Cependant si la dissolution contient des traces, même très-faibles, d'oxide ferrique, le précipité a une couleur grise ou noire.

Lorsqu'on plonge une baguette de zinc métallique dans la dissolution du titanate alcalin par l'acide hydrochlorique, la liqueur prend une teinte bleue, et reste d'abord limpide, tandis que l'acide libre dégage du gaz hydrogène; mais au bout de quelque temps il se dépose un précipité bleu, qui peu à peu devient blanc. Si l'on enlève le zinc tandis que la liqueur bleue est encore claire, et qu'ensuite on verse dans celle-ci un excès d'une dissolution de potasse ou d'ammoniaque, il se produit un précipité bleu, qui peu à peu acquiert une couleur blanche, pendant que du gaz hydrogène se dégage. Quand l'acide titanique a été précipité par l'ébullition de sa dissolution, et qu'on met un morceau de zinc dans le précipité, celui-ci prend une couleur bleue qui part du zinc. Lorsqu'une dissolution ne contient qu'une petite quantité d'acide titanique, elle ne devient pas bleue par le zinc. Le fer et l'étain métalliques se comportent de même que le zinc.

Les combinaisons de l'acide titanique avec les bases paraissent toutes, autant qu'on les connaît, être solubles dans l'acide hydrochlorique, du moins lorsqu'elles ont été extrêmement divisées par la lévigation, et même après avoir subi l'action de la chaleur rouge. La chaleur rend la dissolution plus rapide, mais il faut qu'elle soit très-modérée, sans quoi l'acide titanique dissous pourrait bien se précipiter, et alors il ne serait plus soluble dans l'acide hydrochlorique.

On est souvent exposé, quand on exécute des analyses chimiques, à méconnaître, dans beaucoup de titanates, la présence de l'acide titanique, et parfois aussi celle des bases qui sont combinées avec lui. On découvre la présence des bases dans ces combinaisons avec les alcalis et les terres alcalines, en les allant chercher dans la liqueur que la filtration sépare du précipité d'acide titanique qui se produit quand on ajoute de l'ammoniaque à la dissolution de ces combinaisons dans l'acide hydrochlorique. Mais lorsque l'acide titanique est combiné avec des bases que les alcalis précipitent également de la dissolution dans l'acide hydrochlorique, on a souvent de la peine à séparer l'acide titanique de ces bases, de manière même seulement à pouvoir reconnaître sa nature avec certitude. Quand ces bases sont susceptibles d'être précipitées à l'état de sulfures métalliques par le gaz sulfide hydrique introduit dans leurs dissolutions acides, on emploie ce moyen pour les séparer de l'acide titanique, dont ensuite la présence est facile à reconnaître dans la liqueur filtrée. Si, au contraire, les bases ne peuvent être précipitées, à l'état de sulfures métalliques, que de dissolutions neutres ou alcalines dans lesquelles on verse du sulfhydrate ammonique (ce qui est le cas, par exemple, des oxides ferreux et ferrique, avec lesquels l'acide titanique se rencontre très-fréquemment dans la nature), il convient souvent alors, dans les analyses qualitatives, d'avoir recours à l'ébullition pour précipiter, de sa dissolution dans l'acide hydrochlorique, l'acide titanique qu'on soumet ensuite à un examen ultérieur; mais lorsque la combinaison ne contient que de très-petites quantités d'acide titanique, celui-ci n'est plus précipité par l'ébullition. On est alors obligé, après avoir dissous la combinaison dans l'acide hydrochlorique, d'ajouter à la liqueur la dissolution d'une substance organique non volatile, qui fait perdre, tant à l'acide titanique qu'à la plupart des bases, comme on a pu le voir précédemment, la propriété d'être précipité par les alcalis. Ce qui convient le mieux dans ce cas, c'est une solution d'acide tartrique. Après avoir versé cet acide dans la liqueur, on sursature la dissolution avec de l'ammoniaque, qui n'en précipite plus rien alors, après quoi on ajoute du sulfhydrate ammonique à cette dissolution ammoniacale, pour précipiter l'oxide métallique à l'état de sulfure métallique. La présence de l'acide titanique dans la liqueur séparée du précipité au moyen de la filtration, ne peut être reconnue qu'autant qu'on évapore la dissolution à siccité, et qu'on fait rougir le résidu, au contact de l'air, jusqu'à ce que les sels ammoniacaux soient chassés et tout le carbone de l'acide tartrique brûlé; l'acide titanique reste alors. Lorsque la masse desséchée est considérable, le mieux est d'exécuter la combustion dans une petite capsule en platine, qu'on place dans le moufle d'un petit fourneau d'essai; pour de moindres quantités l'opération peut se faire au creuset de platine.

Mais lorsque la base avec laquelle l'acide titanique se trouve combiné n'est point susceptible d'être convertie par le sulfhydrate ammonique en un sulfure métallique insoluble, on rencontre souvent, même dans les analyses purement qualitatives, les plus grandes difficultés à dégager l'acide titanique de ses combinaisons, d'autant plus que son union avec quelques bases lui communique parfois certaines propriétés dont il n'est point doué en d'autres circonstances. Ce cas a lieu principalement pour la combinaison d'acide titanique et de zircone qui se trouve dans la nature. Lorsqu'après avoir dissous cette combinaison dans de l'acide sulfurique, et avoir ensuite étendu d'eau la dissolution, on la fait chauffer jusqu'à ce qu'elle entre en ébullition, il ne se précipite que peu ou presque point d'acide titanique, quoique cependant l'ébullition précipite complètement cet acide de sa dissolution dans-

due dans l'acide sulfurique, lorsqu'il s'y trouve seul. Une dissolution de cyanure ferroso-potassique ne produit pas non plus de précipité dans celle des deux substances. La zircone ne peut même être précipitée, exempte d'acide titanique, de cette dissolution, par une solution de sulfate potassique, quoique ce dernier réactif ne précipite point une dissolution d'acide titanique pur. Le sulfate potassique dissous ne produit un précipité dans une dissolution d'acide titanique pur, que lorsqu'elle contient trop d'acide libre. Le sulfate potassique qu'on verse dans celle de la zircone et de l'acide titanique détermine un précipité de sulfate d'acide titanique. La seule méthode dont on puisse se servir, dans une expérience qualitative, pour séparer ces deux corps l'un de l'autre, et les examiner chacun à part, est celle de *Berzélius*. (*Poggendorff's* Annalen, B. III. S. 208). Elle consiste à précipiter les deux corps de la dissolution, par le moyen de l'ammoniaque, à faire rougir le résidu, et à le fondre avec du bisulfate potassique, dans un creuset en platine. On fait alors digérer la masse fondue avec de l'eau, et l'on traite par l'acide hydrochlorique concentré la combinaison d'acide titanique et de zircone que l'eau a refusé de dissoudre, l'acide hydrochlorique ne s'empare guère que de la zircone, dont on peut reconnaître la présence dans la dissolution, et l'acide titanique reste seul.

Quand l'acide titanique est combiné avec d'autres bases qui sont solubles dans une dissolution de potasse, comme avec de l'alumine et de la glucine, on doit chercher à l'en séparer par ce moyen ; mais si les bases sont insolubles dans une dissolution de potasse, il faut essayer d'en séparer l'acide titanique par l'ébullition.

Au *chalumeau*, l'acide titanique et ses combinaisons avec des bases qui ne colorent point les flux, se reconnaissent à ce que, dissoutes dans du sel de phosphore, elles communiquent au verre avec lequel on les laisse long-temps exposées à l'action de la flamme intérieure, une couleur bleue, ou plutôt violette, qui ne devient bien prononcée qu'après le refroidissement complet. Certains titanates exigent une insufflation prolongée avec la flamme intérieure, pour que le globule acquière une teinte bleue après s'être refroidi. L'addition d'un peu d'étain hâte la manifestation de cette couleur bleue. La teinte bleue disparaît dans la flamme extérieure. Si l'acide titanique contient du fer, le globule chauffé dans la flamme intérieure prend une couleur rouge-de-sang après le refroidissement. L'acide titanique, traité avec du borax, à la flamme extérieure, produit un verre incolore, qui devient d'un blanc laiteux quand on recommence à le chauffer. Exposé à la flamme intérieure, ce verre prend une teinte jaune, et quand on prolonge l'insufflation, il en acquiert, après le refroidissement, une violette, ou même, si l'acide titanique est plus abondant, une bleue-noirâtre foncée : lorsqu'on chauffe de nouveau ce verre, il devient bleu clair et semblable à un émail. Plusieurs titanates, par exemple, le titanite (sphène) qui se rencontre dans la nature, ne donnent point de verre bleu quand on les traite avec du borax à la flamme intérieure, mais ils en donnent avec le sel de phospore. Avec la soude, l'acide titanique fond sur le charbon, en faisant effervescence, et produit un verre jaune, qui devient gris-blanc et opaque par le refroidissement. (*Berzélius*, sur l'emploi du chalumeau, p. 121, 174 et 300).

La propriété qu'a l'acide titanique de ne donner une couleur *bleue* ou violette, avec le sel de phosphore, que dans la flamme intérieure, ne permet pas qu'on le confonde avec les oxides de manganèse et du cobalt, puisque les premiers ne colorent le sel de phosphore en bleu ou en violet que dans la flamme extérieure, et que l'oxide cobaltique lui fait prendre cette teinte tant dans la flamme extérieure que dans la flamme intérieure.

—

L'acide titanique se distingue très-bien d'autres substances parce que l'ébullition le précipite de ses dissolutions, et le rend presque insoluble dans l'acide hydrochlorique, parce que le zinc lui fait prendre une couleur bleue, soit dans ses dissolutions, soit lorsqu'il est à l'état de précipité, et surtout par la manière dont il se comporte au chalumeau. Ces caractères permettent au moins, la plupart du temps, de le reconnaître dans des combinaisons dont d'autres principes constituans sont plus difficiles à découvrir.

—

La présence de *substances organiques* non volatiles, principalement de l'acide tartrique, s'oppose complètement à ce que l'acide titanique soit précipité par les alcalis des dissolutions de ses combinaisons dans l'acide hydrochlorique. L'ébullition ne peut point non plus le précipiter de ces dissolutions, qu'elles soient acides, ou qu'elles contiennent un excès d'alcali.

12. ACIDES DE L'ANTIMOINE.

1° ACIDE ANTIMONIQUE.

L'acide antimonique pur est jaune, à l'état d'hydrate, il a une couleur blanche. Lorsqu'on le fait chauffer avec force, il perd une partie de son oxigène, se convertit en acide antimonieux, et devient blanc. Aussi, quand on chauffe son hydrate, acquiert-il d'abord une couleur jaune, parce qu'il abandonne de l'eau, mais, à une chaleur plus forte, il redevient blanc, en perdant de l'oxigène. De là vient que lorsqu'on fait rougir l'acide antimonique dans un petit tube de verre scellé à l'un de ses bouts, et dont l'extrémité ouverte a été tirée en une pointe déliée, une allumette en ignition, qu'on présente à l'orifice, s'enflamme d'elle-même, et continue à brûler

avec une flamme vive. L'acide antimonique ne peut être converti complétement en acide antimonieux dans une petite cornue de verre, aussi, après avoir été calciné de cette manière, laisse-t-il apercevoir à son centre des parties encore jaunâtres, qui disparaissent quand on le fait rougir dans un creuset en platine.

L'hydrate d'acide antimonique est insoluble dans l'eau, mais il se dissout, bien que difficilement, dans l'acide hydrochlorique concentré, avec le secours de la chaleur. La dissolution se trouble quand on y verse de l'eau; si on la mêle avec une grande quantité d'eau à la fois, elle se trouble peu dans le premier moment, mais au bout de quelque temps, elle fournit un précipité blanc aussi abondant que si l'on y avait ajouté l'eau peu à peu. L'acide antimonique et son hydrate sont insolubles dans l'acide nitrique.

L'acide carbonique se dégage, par la voie sèche, des carbonates alcalins fixes, quand on les fond avec de l'acide antimonique.

Non seulement l'hydrate d'acide antimonique, mais même l'acide antimonique sec, rougissent fortement le papier de tournesol bleu et humide.

L'acide antimonique forme, avec toutes les bases, des sels qui sont, les uns insolubles et les autres peu solubles. Ses combinaisons, même avec les alcalis, sont du nombre de celles qui ne jouissent pas d'une grande solubilité. Lorsqu'on verse une dissolution de *carbonate potassique* sur de l'hydrate d'acide antimonique, la potasse s'unit bien à l'acide, avec dégagement de gaz acide carbonique, mais la combinaison qui résulte de là ne se dissout pas tout entière, même quand on ajoute beaucoup d'alcali et beaucoup d'eau. La même chose arrive lorsqu'on emploie une dissolution de *potasse* pure. Les dissolutions de potasse, d'ammoniaque, de carbonate potassique et surtout de bicarbonate potassique, produisent aussi, dans celles de l'acide antimonique par l'acide hydrochlorique, des précipités blancs, dont une grande partie, mais non la totalité, se dissout dans un excès du réactif. Un excès d'une dissolution de potasse pure est le réactif à l'aide duquel on parvient le mieux à redissoudre complétement le précipité qui s'est formé. La dissolution de l'acide antimonique dans la potasse peut être étendue d'eau sans qu'elle se trouble. L'acide hydrochlorique étendu, et presque tous les autres acides, même un courant de gaz acide carbonique, en précipitent l'acide antimonique à l'état d'hydrate.

Lorsqu'on fait fondre l'acide antimonique avec de la potasse pure ou du carbonate potassique, et qu'ensuite on traite la masse fondue par l'eau, une partie de la combinaison de l'acide antimonique avec la potasse reste sans se dissoudre, tandis qu'une autre portion se dissout. Cette dissolution se comporte avec les acides de même qu'une dissolution d'hydrate d'acide antimonique dans la potasse. Suivant *Berzélius*, la portion dissoute dans l'eau est du sous-antimoniate potassique, pendant que celle qui refuse de se dissoudre est du surantimoniate potassique. La combinaison que les acides étendus précipitent d'une dissolution d'acide antimonique dans la potasse est également du surantimoniate potassique. Quand on fait détoner de l'antimoine ou du sulfure antimonique avec un excès de nitrate potassique, et qu'on traite le résidu par l'eau, les mêmes combinaisons se forment.

La plupart des combinaisons de l'acide antimonique avec des bases sont décomposées par l'acide nitrique. Celui-ci dissout la base, et laisse l'acide antimonique. Mais quand les antimoniates ont été rougis, opération qui s'accompagne souvent d'un dégagement de lumière, ils ne sont plus, la plupart du temps, décomposés par les acides.

Ce qu'il y a de plus caractéristique pour l'acide antimonique, c'est que le *sulfide hydrique*, liquide ou gazeux, produit dans sa dissolution un *précipité jaune-orangé*, que sa forte nuance jaunâtre distingue de celui qui est déterminé par le gaz sulfide hydrique dans les dissolutions acides d'oxide antimonique. Le *sulfhydrate ammonique* dissout aisément ce précipité. On le voit reparaître en ajoutant un acide étendu; mais alors il a une couleur qui est plus pâle qu'auparavant et qui paraît souvent tout-à-fait jaune, lorsque la décomposition du sulfhydrate ammonique a donné lieu à un dépôt simultané de beaucoup de soufre.

Une baguette de *zinc métallique*, plongée dans la dissolution de l'acide antimonique par l'acide hydrochlorique, précipite l'antimoine, mais incomplétement, sous la forme d'une poudre noire.

Au *chalumeau*, l'acide antimonique se comporte comme l'acide antimonieux, dans lequel il se transforme par la première impression de la chaleur.

—

Le précipité jaune orangé que le gaz sulfide hydrique produit dans les dissolutions acides de l'acide antimonique, fait aisément reconnaître ce dernier, et ne permet de le confondre avec aucune substance, si ce n'est avec d'autres degrés d'oxidation de l'antimoine. J'indiquerai plus loin, en traitant de l'acide antimonieux, comment on peut le distinguer de ces derniers.

—

Les substances organiques non volatiles, principalement l'acide tartrique, s'opposent à ce que la dissolution de l'acide antimonique dans l'acide hydrochlorique soit précipitée par l'eau, ainsi que par les alcalis purs et les carbonates alcalins. Mais leur présence n'empêche pas le gaz sulfide hydrique de faire naître un précipité jaune-orangé.

—

2° Acide antimonieux.

L'acide antimonieux est blanc. Il prend bien une faible couleur jaune quand on le chauffe; mais la teinte jaunâtre disparaît par le refroidissement, et la masse redevient blanche. On peut le faire rougir, tant dans des vaisseaux clos qu'au contact de l'air, sans qu'il éprouve la fusion, ou subisse aucun changement, et sans qu'il se volatilise. L'hydrate d'acide antimonieux est également blanc.

L'acide antimonieux et son hydrate sont insolubles dans l'eau. Ils se dissolvent, mais difficilement, dans l'acide hydrochlorique, avec le secours de la chaleur. La dissolution se trouble, comme celle de l'acide antimonique dans l'acide hydrochlorique, lorsqu'on y ajoute de l'eau. L'acide antimonieux est insoluble dans l'acide nitrique.

Par la voie sèche, l'acide antimonieux chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins fixes, quand on le fond avec ces sels.

L'acide antimonieux calciné au rouge et son hydrate rougissent le papier de tournesol bleu, quand, après les avoir étalés dessus, on les humecte avec de l'eau.

L'acide antimonieux forme avec les bases des combinaisons qui ont beaucoup de ressemblance avec celles auxquelles l'acide antimonique donne naissance. Aussi la dissolution de cet acide dans l'acide hydrochlorique se comporte-t-elle avec les dissolutions des *alcalis purs* et des *carbonates alcalins*, de même que celle de l'acide antimonique dans l'acide hydrochlorique. Les antimonites sont décomposés, comme les antimoniates, par l'acide nitrique, qui dissout la base, et laisse l'acide antimonieux. Cependant lorsque les antimonites ont été rougis au feu, opération qui s'accompagne très-souvent d'un dégagement de lumière semblable à celui qu'on observe pendant la calcination des antimoniates, ils ne sont plus susceptibles d'être décomposés par l'acide nitrique. Les antimonites alcalins ne produisent pas ce phénomène d'ignition quand on les fait rougir, aussi sont-ils décomposables par les acides, même après avoir subi la calcination.

La dissolution de *sulfide hydrique* ou un courant de ce gaz détermine, dans celle de l'acide antimonieux par l'acide hydrochlorique, un précipité de même couleur que celui auquel le gaz sulfide hydrique donne lieu dans une dissolution d'acide antimonique par l'acide hydrochlorique.

Le *sulfhydrate ammonique* se comporte avec l'acide antimonieux de la même manière qu'avec l'acide antimonique. La réaction du *zinc métallique* est aussi la même.

Quand on chauffe de l'acide antimonieux à la flamme intérieure du *chalumeau*, *sur du charbon*, celui-ci se recouvre d'une fumée blanche; mais on ne voit alors paraître d'antimoine métallique que lorsqu'on a mêlé l'acide antimonieux avec de la soude. (*Berzélius* : sur l'emploi du chalumeau, p. 116.)

—

Le précipité jaune orangé que le gaz sulfide hydrique produit dans les dissolutions acides de l'acide antimonieux, le distingue de toutes les autres substances, l'oxide et l'acide antimonique exceptés. A l'état de pureté, l'acide antimonieux diffère de l'oxide antimonique, non-seulement par sa solubilité moindre dans l'acide hydrochlorique, mais encore, et surtout, parce que, quand on le fait chauffer, il ne fond ni ne se volatilise. Il se distingue déjà de l'acide antimonique par sa couleur blanche, et parce qu'il ne donne pas de gaz oxigène quand on le fait rougir dans une petite cornue.

Les antimonites sont plus difficiles à distinguer des antimoniates. Il faut les décomposer par l'acide hydrochlorique, ou, à froid, par l'acide nitrique, opération dans laquelle la base se dissout ordinairement dans l'acide, on examine alors si l'acide qui reste, et que l'on commence par faire sécher, donne ou non du gaz oxigène quand on le fait rougir dans une petite cornue.

—

Les *substances organiques non volatiles*, particulièrement l'acide tartrique, s'opposent à ce que l'eau ou les alcalis précipitent l'acide antimonieux de sa dissolution dans l'acide hydrochlorique, absolument comme elles font à l'égard de la dissolution de l'acide antimonique dans l'acide hydrochlorique. Mais elles n'empêchent pas le gaz sulfide hydrique de produire le précipité jaune-orangé.

18. Acide molybdique.

L'acide molybdique forme ou une masse blanche, ou des cristaux aciculaires ayant le brillant de la soie. Chauffé dans des vaisseaux clos, il entre en fusion, et se résout en un liquide jaune, qui, après le refroidissement, est d'un jaune pâle et cristallin. Lorsqu'on le chauffe à l'air libre, il fume, et il se sublime à une température même peu élevée : l'acide sublimé forme de longs cristaux brillans, ou aussi des paillettes.

L'acide molybdique est soluble en très-petite quantité dans l'eau. La dissolution rougit faiblement le papier de tournesol. Lorsqu'on met l'acide sur du papier de tournesol bleu, et qu'ensuite on l'humecte, le papier rougit beaucoup.

L'acide molybdique est très-soluble dans les dissolutions des *alcalis purs* et des *carbonates alcalins*; il dégage l'acide carbonique de ces dernières avec effervescence. Cependant il ne produit de sels solubles qu'avec les alcalis. Ses combinaisons avec les terres et les oxides métalliques proprement dits, ne se dissolvent point dans l'eau; aussi les dissolutions neutres des sels terreux et métalliques déterminent-elles des précipités dans celles des molybdates alcalins. Cet effet a lieu même dans les dissolutions des

surmolybdates alcalins, où une dissolution de *nitrate plombique* fait naître un précipité blanc, et une dissolution de *nitrate mercureux* produit sur-le-champ un précipité jaunâtre, qui ne se dissolvent point même dans une grande quantité d'eau, mais qui sont solubles dans de l'acide nitrique ajouté en proportion suffisante. Une dissolution neutre d'un *sel ferrique* produit dans ces dissolutions un précipité jaunâtre, qui se redissout dans beaucoup d'eau. Une dissolution de *nitrate argentique* en produit un blanc, soluble aussi dans beaucoup d'eau, mais plus soluble encore dans l'acide nitrique ou dans l'ammoniaque. Les précipités que les dissolutions de *chlorure barytique* et de *chlorure calcique* déterminent dans celles des surmolybdates alcalins sont blancs, mais ils se dissolvent dans une grande quantité d'eau, surtout celui qui résulte du chlorure calcique. Cependant, si l'on verse un peu d'ammoniaque dans ces dissolutions, pour saturer l'acide libre, on voit apparaître un trouble et un précipité qui ne se dissout plus quand on ajoute de l'eau. Ces précipités sont solubles dans une suffisante quantité d'acide nitrique ou d'acide hydrochlorique.

L'*acide hydrochlorique* et l'*acide nitrique* déterminent, dans les dissolutions des molybdates alcalins, quand elles ne sont pas trop étendues, des précipités blancs, qui se dissolvent dans un excès d'acide et même dans une grande quantité d'eau. Par conséquent, lorsque la dissolution du molybdate alcalin est fort étendue, les acides qui viennent d'être indiqués n'y produisent pas de précipités. L'acide oxalique, l'acide tartrique, l'acide acétique, et l'acide sulfurique ne déterminent pas de précipité, même dans les dissolutions assez concentrées de molybdates alcalins; souvent alors l'acide hydrochlorique produit encore, dans ces dissolutions, un précipité qui se redissout dans un excès d'acide oxalique et d'acide tartrique.

L'acide molybdique lui-même est aisément dissous par les acides, mais il ne possède en général cette propriété que quand il n'a pas été chauffé jusqu'au point d'entrer en fusion. Après avoir subi la calcination, il est insoluble dans la plupart des acides. Mais le surtartrate potassique dissout l'acide molybdique fondu, quand on le fait bouillir avec lui dans de l'eau.

Lorsqu'on mêle une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* avec les dissolutions de l'acide molybdique dans l'acide hydrochlorique, ou avec les dissolutions aqueuses des molybdates auxquelles on a ajouté un acide libre, et de préférence à tout autre de l'acide hydrochlorique, il se forme un épais précipité rouge-brun, qui est soluble dans l'ammoniaque, avec laquelle il produit un liquide de teinte claire. Les dissolutions de *cyanure ferrico-potassique* en déterminent également un rouge-brun, qui a une teinte un peu plus claire, et qui donne aussi un liquide de couleur claire en se dissolvant dans l'ammoniaque.

La dissolution aqueuse de *sulfide hydrique* versée dans celle de l'acide molybdique et dans celles des molybdates auxquelles on a ajouté de l'acide hydrochlorique, y produit, quand on la met en excès, un précipité brun de sulfure de molybdène, que surnage un liquide vert. Si l'acide molybdique était en très-petite quantité, on n'obtient, par un excès de dissolution aqueuse de sulfide hydrique, qu'une liqueur verte, dans laquelle cependant un précipité brun se forme par l'effet du repos, et plus rapidement par le secours de la chaleur, après quoi la liqueur devient incolore, ce qui arrive aussi à la dissolution contenant beaucoup d'acide molybdique. Un courant de gaz *sulfide hydrique* agit de la même manière quand on le fait passer à travers la liqueur pendant un laps de temps assez long pour l'en saturer parfaitement. Lorsqu'au contraire on n'ajoute à une dissolution d'acide molybdique ou d'un molybdate alcalin qu'une très-petite quantité de dissolution aqueuse de sulfide hydrique, en sorte que l'odeur de ce dernier ne se fasse pas sentir, on obtient une liqueur bleue; avec une plus grande quantité de sulfide hydrique dissous dans l'eau, on a une liqueur bleue et un précipité brun; ce n'est qu'avec un excès de dissolution de sulfide hydrique qu'on voit paraître les phénomènes dont il vient d'être question. Un excès de sulfide hydrique dissous dans l'eau ne détermine pas de précipité dans les surmolybdates alcalins, la liqueur devient seulement d'un jaune d'or; la précipitation du sulfure de molybdène n'a lieu qu'autant qu'on ajoute de l'acide hydrochlorique.

Le *sulfhydrate ammonique* versé dans les dissolutions des molybdates alcalins, n'y produit d'abord aucun changement, mais, au bout de quelque temps, la liqueur se colore en jaune d'or. Les acides étendus y font naître un précipité brun de sulfure molybdique.

Une baguette de *zinc* métallique qu'on plonge dans la dissolution de l'acide molybdique par l'acide hydrochlorique, ou dans une dissolution d'un molybdate alcalin à laquelle de l'acide hydrochlorique a été ajouté en excès, réduit l'acide molybdique à l'état d'oxide molybdeux, qui reste dissous dans l'acide hydrochlorique. C'est pourquoi la liqueur se colore en brun-noir foncé par le zinc. (p. 83). L'étain se comporte de même.

Le *chlorure stanneux*, versé dans la dissolution d'un molybdate alcalin, produit sur-le-champ un précipité vert-bleu, qui se dissout dans l'acide hydrochlorique, et donne ainsi lieu à une liqueur limpide et verte.

Lorsque, après avoir ajouté de l'acide hydrochlorique à la dissolution d'un molybdate alcalin, on la fait bouillir avec du molybdène, de l'oxide molybdeux ou de l'oxide molybdique, on obtient un liquide d'une belle couleur bleue foncée, qui est une dissolution de molybdate molybdique dans l'acide hydrochlorique. Le moyen le plus facile d'obtenir cette liqueur

bleue avec la dissolution d'un molybdate alcalin, consiste à verser un excès d'acide hydrochlorique dans cette dernière, à plonger une baguette de zinc ou d'étain dans une petite quantité de ce liquide, et, après avoir retiré la baguette métallique, à mêler la dissolution, contenant de l'oxide molybdeux brun-noir foncé, avec la portion non encore réduite de la dissolution du molybdate alcalin. S'il n'y avait point assez d'acide hydrochlorique, indépendamment de la liqueur bleue, on obtient encore un précipité de même couleur. En faisant bouillir la liqueur avec une dissolution de potasse, la couleur bleue disparaît, un précipité brun-noir d'oxide molybdique se dépose, tandis que l'alcali se combine avec l'acide molybdique.

Au *chalumeau*, l'acide molybdique se comporte avec le sel de phosphore et le borax de même que l'oxide molybdeux (p. 83).

—

La manière dont les dissolutions de l'acide molybdique se comportent avec l'acide hydrochlorique, l'acide nitrique et le gaz sulfide hydrique, quand elles ont été rendues acides, la liqueur bleue qui se produit par les moyens dont l'énumération vient d'être faite et les phénomènes qui ont lieu au chalumeau, font reconnaître cet acide dans ses combinaisons solubles, et ne permettent pas qu'on le confonde avec nulle autre substance. Quant à ses combinaisons avec la plupart des oxides métalliques, on peut, en faisant dissoudre ces corps dans des acides, saturant la liqueur avec de l'ammoniaque, et versant ensuite du sulfhydrate ammonique, le séparer des oxides métalliques, qui se trouvent ainsi convertis en sulfures métalliques. On constate sans peine la présence du molybdène dans la dissolution, en ajoutant à celle-ci un acide étendu, qui précipite du sulfure brun de molybdène; on recueille ce dernier sur un filtre, on le fait sécher, puis on le chauffe au contact de l'air, ce qui brûle le soufre et donne naissance à de l'acide molybdique.

14. ACIDE TUNGSTIQUE.

L'acide tungstique a une couleur jaunâtre, qui devient citrine par l'action de la chaleur. On l'obtient fréquemment sous la forme d'une poudre verdâtre. Il ne se volatilise pas au feu, et ne se dissout point dans l'eau. Quand, après l'avoir humecté, on le pose sur du papier de tournesol bleu, il ne le rougit pas d'une manière sensible. Les acides ne le dissolvent point.

L'acide tungstique forme avec les alcalis des sels qui sont solubles dans l'eau. Aussi, après avoir été rougi au feu, se dissout-il dans les dissolutions des alcalis purs et des carbonates alcalins, cependant la dissolution ne s'opère qu'avec peine, même avec le secours de la chaleur; du moins a-t-elle lieu beaucoup plus difficilement que celle de l'acide molybdique rougi. Il est difficile de remarquer une effervescence due à un dégagement de gaz acide carbonique, quand on traite l'acide tungstique par des dissolutions de carbonates alcalins.

Beaucoup d'acides produisent des précipités dans les dissolutions des tungstates alcalins. Les *acides hydrochlorique*, *nitrique* et *sulfurique* en font naître qui sont blancs et composés d'acide tungstique combiné avec celui dont on s'est servi. Les précipités déterminés par l'acide hydrochlorique et par l'acide nitrique acquièrent une teinte jaunâtre, quelque temps après s'être déposés; mais celui qui résulte de l'acide sulfurique reste blanc. Ces précipités ne se dissolvent point dans un excès de l'acide employé pour les produire, caractère qui les distingue de ceux auxquels les acides donnent lieu dans les dissolutions des molybdates alcalins. L'*acide phosphorique* produit, dans les dissolutions des tungstates alcalins, un précipité qui est soluble dans un excès du réactif. L'*acide oxalique* n'en détermine point, non plus que quelques acides organiques non volatils, comme les *acides tartrique* et *citrique*. L'acide acétique, au contraire, en produit un, qui ne se dissout point dans un excès du réactif, et qui ne devient pas jaunâtre avec le temps.

Les combinaisons de l'acide tungstique avec les terres et les oxides métalliques paraissent être toutes insolubles dans l'eau, à l'exception peut-être du tungstate magnésique. Aussi les dissolutions des sels terreux et métalliques produisent-elles des précipités dans celles des tungstates alcalins. Les dissolutions de *chlorure barytique*, de *chlorure calcique*, de *nitrate plombique* et de *nitrate argentique* y font naître des précipités blancs, qui ne se dissolvent point quand on ajoute beaucoup d'eau. Les combinaisons de l'acide tungstique sont décomposées par l'acide nitrique ou par d'autres acides, la base se dissout, tandis qu'il se forme une combinaison insoluble d'acide tungstique avec l'acide nitrique ou avec l'autre acide qu'on a employé. Mais plusieurs de ces combinaisons de l'acide tungstique ne sont qu'incomplètement décomposées par les acides. La meilleure manière d'opérer leur complète décomposition, quand la base est insoluble dans les carbonates alcalins, consiste à faire fondre le tungstate avec environ trois parties de carbonate potassique ou sodique, dans un creuset en platine; si ensuite on traite la masse fondue par l'eau, la base reste sans se dissoudre, tandis que le tungstate alcalin qui s'est produit se dissout dans l'eau. Il est alors facile de reconnaître l'existence de l'acide tungstique dans la dissolution.

La dissolution du *sulfide hydrique* ne trouble presque point celle des tungstates alcalins dans quelques acides, entre autres dans l'acide phosphorique.

Le *sulfhydrate ammonique* ne produit d'abord pas de changement dans la dissolution d'un tungstate alcalin, mais si l'on ajoute de l'acide hydrochlorique étendu, il se forme un précipité

brunâtre clair, de oxide tungstique, dont on ne peut bien juger la couleur que quand le tout est resté pendant quelque temps en repos.

Lorsqu'on sursature la dissolution d'un tungstate alcalin avec un acide, et qu'on plonge une baguette de zinc métallique, soit dans le précipité produit par là, sans le séparer de la liqueur, soit dans la dissolution, si l'acide a dissous le précipité, on obtient une belle coloration en bleu. Le zinc fait naître une plus belle couleur bleue dans la dissolution du tungstate alcalin par l'acide phosphorique en excès, ou dans le précipité déterminé par l'acide acétique, que dans les précipités auxquels les acides sulfurique et hydrochlorique donnent lieu. Une baguette de zinc ne produit point de couleur bleue dans le précipité que la dissolution d'un tungstate alcalin a fourni par l'acide nitrique. Elle n'en fait point non plus paraître dans les dissolutions des tungstates alcalins par les acides tartrique et citrique, mais elle en détermine un dans les dissolutions de ces sels par l'acide oxalique.

Au *chalumeau*, l'acide tungstique se comporte comme l'oxide tungstique (p. 54).

La manière dont l'acide tungstique se comporte au chalumeau, et les réactions de ses dissolutions dans les acides avec le zinc, ne permettent de le confondre qu'avec le seul acide titanique, mais il diffère de ce dernier par la solubilité dans l'eau de ses combinaisons avec les alcalis, et par la manière dont ces dissolutions se comportent avec les acides.

15. ACIDE VANADIQUE.

L'acide vanadique obtenu en chauffant le vanadate ammonique à l'air libre, forme une poudre qui, suivant son degré de division, est d'un rouge briqueté ou d'un jaune rouge, et qui prend une couleur de rouille d'autant plus claire qu'on la broie davantage. Dès qu'il a atteint la chaleur rouge, il entre en fusion sans se décomposer, si l'on a évité de le mettre en contact avec des corps capables de le réduire. En se refroidissant, il forme une masse qui se compose d'une agrégation de cristaux. Pendant cette cristallisation, il y a tant de calorique mis en liberté, que la masse, qui avait déjà cessé d'être rouge, recommence à devenir lumineuse. Elle est très-brillante, offre une couleur rouge tirant sur l'orangé, et jouit d'une translucidité jaune sur les bords minces. Lorsqu'on fond l'acide vanadique avant qu'il soit complètement oxidé, et lorsque par conséquent il contient encore de l'oxide vanadique, il ne cristallise point comme je viens de le dire, mais, au moment de sa solidification, il produit des excroissances en forme de choufleurs, et après le refroidissement la masse est noire. L'acide présente aussi le même phénomène quand il contient des oxides métalliques. Une très-faible quantité d'oxide vanadique n'empêche pas la cristallisation de s'opérer, mais alors la masse figée a une couleur plus foncée et qui tire sur le violet.

L'acide vanadique n'est point volatil. Il est très peu soluble dans l'eau, ce qui fait aussi que la dissolution n'a point de saveur. Cependant l'acide rougit le papier de tournesol humide sur lequel on le pose. Mêlé en poudre avec de l'eau, il s'y délaye et y reste en suspension de manière à produire un lait jaune qui ne s'éclaircit qu'avec beaucoup de lenteur, comme de l'eau chargée d'argile. Réduit à cet état de division, il a une belle couleur jaune, absolument de même que l'hydrate ferrique qui se forme sous l'eau à la surface du fer métallique. La liqueur produite a une couleur jaune pure, est sans saveur, rougit le papier de tournesol, et, après avoir été évaporée à siccité, ne laisse pas tout-à-fait un millième de son poids d'acide vanadique.

L'acide vanadique est insoluble dans l'alcool pur; il se dissout à un faible degré dans l'alcool aqueux. Par la voie humide, il se réduit aisément en oxide vanadique, surtout lorsqu'il est uni avec un autre acide. L'acide nitreux même s'oxide à ses dépens, car lorsqu'on mêle de l'acide nitrique fumant rouge avec une dissolution d'acide vanadique, la liqueur ne tarde pas à devenir bleue. En outre beaucoup de métaux le réduisent à l'état d'oxide vanadique, effet que produisent également les acides sulfureux, phosphoreux, oxalique, citrique et tartrique, les sels d'oxides de plusieurs métaux, le sucre, l'alcool, etc.

L'acide vanadique a beaucoup d'analogie avec les acides molybdique et tungstique, sous ce rapport qu'il joue le rôle de base avec les acides puissans, et qu'au contraire il se comporte envers les bases comme un acide fort.

Les dissolutions de l'acide vanadique dans les acides sont rouges ou d'un jaune citrin, mais quelquefois aussi incolores. Lorsque les acides sont exactement saturés d'acide vanadique, les dissolutions se troublent par l'ébullition ou l'évaporation, et déposent des précipités d'un brun-rouge, qui sont des sous-sels. Exposées à l'air pendant long temps, ces dissolutions deviennent souvent vertes peu à peu, ce qui peut fort bien dépendre de l'influence de la poussière voltigeant dans l'air qui les réduit.

Avec l'*acide hydrochlorique*, l'acide vanadique dégage du chlore, aussi ses dissolutions dans cet acide concentré, qui deviennent vertes au bout de quelque temps, dissolvent-elles l'or et le platine. Le chloride vanadique liquide et volatil, qui a une couleur jaune claire, se dissout bien dans l'eau, à laquelle il donne une faible teinte jaunâtre, mais, au bout de quelques jours, la liqueur devient, avec dégagement de chlore, d'abord verte et ensuite bleue.

Une dissolution de *cyanure ferroso-potassique* produit, dans les dissolutions de l'acide vanadique par les acides, un précipité vert, floconneux, que les acides ne dissolvent point.

Le *sulfhydrate ammonique* colore les dissolu-

tions de l'acide vanadique en rouge de bière. Si la dissolution était rendue acide par un autre acide, ou si l'on ajoute à la liqueur rouge de bière, soit de l'acide hydrochlorique, soit de l'acide sulfurique étendu, on obtient un précipité brun, d'une teinte plus claire que celui qui est produit, en pareilles circonstances, dans les sels vanadiques. La liqueur acide devient ordinairement bleue pendant cette précipitation. Le précipité brun est soluble dans un excès de sulfhydrate ammonique, de même que dans les dissolutions des alcalis purs et des carbonates alcalins.

Le *gaz sulfide hydrique* produit, dans les dissolutions de l'acide vanadique, un précipité gris-brun, qui est un simple mélange d'hydrate vanadique et de soufre.

L'*infusion de noix de galle* donne, au bout de quelque temps, un précipité bleu-noir dans les dissolutions neutres de l'acide vanadique par les acides.

Les sels que l'acide vanadique forme avec les bases sont presque tous solubles dans l'eau. Cependant quelques-uns d'entre eux sont très-peu solubles, sans être tout-à-fait insolubles; tels sont les vanadates barytique et plombique. Les vanadates alcalins sont peu solubles, surtout quand l'eau est alcaline, ou qu'elle tient des sels en dissolution. Le vanadate ammonique, par exemple, est insoluble dans une dissolution de chlorure ammonique. Les vanadates ne sont pas solubles dans l'alcool, pour la plupart.

Les vanadates d'une même base peuvent être obtenus colorés diversement et à plusieurs degrés de saturation. Les survanadates sont toujours d'un rouge orangé, quelques-uns d'entre eux sont seulement jaunes, ce qui néanmoins dépend ordinairement des dimensions des cristaux, parce qu'en général les plus gros de ceux-ci sont toujours rouges. Cependant, parmi les vanadates neutres, il s'en trouve quelques-uns qui sont ou incolores ou d'un jaune très-prononcé. Cette dernière couleur paraît appartenir primitivement aux sels, aussi presque toutes les bases donnent-elles des sels neutres d'un jaune plus ou moins pur avec l'acide vanadique. Mais quelques-unes des plus fortes bases, savoir tous les alcalis, toutes les terres alcalines, les oxides du zinc, du cadmium, du plomb, et celui aussi de l'argent, donnent en outre des sels incolores, sans qu'il y ait de différence dans la neutralité des sels. Ordinairement le sel jaune se décolore quand on le chauffe : à une certaine température, qui n'atteint point encore à celle de l'eau bouillante, il perd rapidement sa couleur et devient incolore, que ce soit sa dissolution qu'on fasse chauffer ou un liquide au milieu duquel il est plongé. Des sels qui peuvent devenir incolores perdent aussi leur couleur, sans qu'on les chauffe, lorsqu'on les laisse assez long-temps abandonnés à eux-mêmes, surtout quand ils contiennent un excès de base, ce qui est nécessaire pour que les sels jaunes des alcalis se décolorent, quoique cet excès ne soit pas combiné avec le sel, et puisse tout aussi bien consister en carbonate alcalin qu'en alcali pur.

Les vanadates n'ont pas de saveur particulière qui provienne de l'acide. Lorsqu'on les mêle avec un acide, ils deviennent rouges; mais cette couleur disparaît souvent au bout de quelque temps.

De même que les acides molybdique et tungstique, l'acide vanadique forme, avec l'oxide vanadique, des combinaisons qui sont solubles dans l'eau, et dont les unes ont une couleur pourpre, les autres sont vertes ou d'un jaune orangé. Ces combinaisons tantôt se produisent par l'oxidation de l'oxide vanadique à l'air, tantôt résultent de la combinaison immédiate de l'acide avec l'oxide, par la voie sèche ou humide.

Au *chalumeau*, l'acide vanadique se comporte de la manière suivante. Seul, sur du charbon, il entre en fusion, et se réduit au point de contact avec le charbon, dans lequel la portion réduite pénètre et se fixe; mais la plus grande partie reste sur le charbon, ayant alors la couleur et l'éclat du graphite : c'est du sous-oxide de vanadium. L'acide vanadique se dissout dans le borax et le sel de phosphore, à la flamme extérieure, avec une couleur jaune, qui, dans la flamme intérieure, devient d'un beau vert, comme celle d'un globule qui a été coloré en vert par du chrome. Cependant, lorsque le globule est très-coloré, il paraît brunâtre, tant qu'il est encore chaud, et la belle couleur verte ne se manifeste qu'après le refroidissement. Le meilleur caractère pour distinguer le vanadium du chrome, au chalumeau, consiste en ce que le globule vert du vanadium passe au jaune dans la flamme extérieure, et que, quand la combinaison vanadique est peu abondante, on peut l'obtenir tout-à-fait sans couleur. L'acide vanadique fond avec la soude et pénètre dans le charbon.

—

Les combinaisons du vanadium ont la plus grande analogie avec celles de l'urane, du molybdène, du tungstène et particulièrement avec celles du chrome, qui y correspondent.

C'est avec le chrome qu'il est le plus facile de confondre le vanadium dans ses combinaisons. Celles de l'une et de l'autre étant traitées au chalumeau par le borax et le sel de phosphore colorent ces réactifs de la même manière en vert, cependant on les distingue l'un de l'autre au chalumeau comme il vient d'être dit. Tous les deux, le chrome et le vanadium, donnent des acides qui sont rouges, et des sels qui ont une couleur jaune, et dont les dissolutions se colorent en rouge foncé par l'addition d'un acide. Cependant si l'on soumet à l'action de la chaleur les dissolutions des vanadates et celles des chromates alcalins, celles-là perdent leur couleur et

celles-ci n'éprouvent aucun changement. L'acide chromique est très-soluble dans l'eau et donne une saveur fortement acide, l'acide vanadique est difficile à dissoudre, s'il ne contient pas un peu de l'oxide vanadique, auquel cas la dissolution a une couleur verte ; voilà pourquoi la dissolution est insipide quoique colorée en jaune. A une chaleur rouge l'acide chromique perd de l'oxigène et se change en oxide, ce qui n'est pas le cas pour l'acide vanadique (pag. 89). L'oxide chromique est vert, insoluble dans les alcalis, non oxidable par la calcination, et insoluble dans l'eau. L'oxide vanadique est aussi vert, quand il contient de l'acide vanadique, mais alors il se dissout dans l'eau et dans les alcalis et s'oxide à une chaleur rouge.

Avec l'urane l'acide vanadique a de la ressemblance en ce que celui-là a un oxidule vert et un oxide jaune et que les réactions au chalumeau sont les mêmes. Les dissolutions de l'oxide uranique jaune dans les acides, dissolutions qui ont une couleur jaune, sont cependant précipitées en jaune par les alcalis ; le précipité formé ne change pas de couleur au moyen de la caléfaction, ce qui n'arrive pas aux dissolutions de l'acide vanadique, lesquelles deviennent incolores par l'addition d'un excès d'ammoniaque et l'élévation de la température, et déposent une poudre blanche de vanadate ammoniacal, s'il s'y trouve du chlorure ammonique. Une dissolution de carbonate ammoniacal ajoutée en grand excès à celles de l'oxide uranique, ne fait à la vérité naître aucun trouble à la température ordinaire, mais développe un précipité au moyen d'une ébullition soutenue ; ce qui n'arrive pas avec les dissolutions de l'acide vanadique. Avec les dissolutions du cyanure ferroso-potassique celles de l'oxide uranique opèrent un précipité rouge-brun, et celles de l'acide vanadique un précipité vert.

Le vanadium se rapproche du molybdène en ce que l'un et l'autre donnent des combinaisons dont les dissolutions sont bleues. Cependant les dissolutions bleues fournies par le molybdène étant traitées à l'ébullition avec la potasse dissoute, perdent cette couleur et deviennent incolores en déposant de l'oxide molybdique noir-brun ; dans les dissolutions bleues de l'oxide vanadique les alcalis forment au contraire un précipité gris-blanc, et si les alcalis sont en excès, la liqueur surnageante est brune.

Le tungstène peut aussi quelquefois produire des dissolutions bleues, cependant sous d'autres rapports le vanadium ne lui ressemble pas et se distingue déjà suffisamment par ses caractères pyrognostiques.

10. ACIDE CHROMIQUE.

L'acide chromique, à l'état de pureté, forme une poudre d'un brun-rouge, ou des cristaux longs rouges, qui occupent beaucoup de place. Lorsqu'on le fait chauffer sur une feuille de platine, il se décompose, en dégageant du gaz oxigène et laissant de l'oxide chromique qui, parvenu au rouge, produit un phénomène instantané de lumière très vive (p. 85). Quand l'acide a été obtenu par l'évaporation de sa dissolution dans l'eau, ce dégagement de lumière n'a point lieu par l'action de la chaleur sur l'oxide chromique produit. L'acide chromique se dissout en petite quantité dans l'eau ; la dissolution a une couleur brune foncée ; elle détruit le papier et autres substances organiques, comme l'acide sulfurique concentré. L'acide chromique est soluble aussi dans l'alcool, mais il se décompose facilement dans cette dissolution.

Avec les alcalis, l'acide chromique forme des sels qui sont solubles dans l'eau. Les chromates alcalins sont jaunes et les surchromates rouges. Les dissolutions aqueuses de ces sels ont la même couleur qu'eux. Lorsqu'on verse un acide quelconque dans les dissolutions jaunes des chromates, la liqueur se colore en rouge, parce qu'il se forme du surchromate alcalin ; cet effet a lieu aussi, dans le premier moment, même par l'addition de l'acide hydrochlorique ; mais, au bout de quelque temps, celui-ci décompose l'acide chromique. Avec la plupart des terres et avec un très-grand nombre d'oxides métalliques, l'acide chromique forme des combinaisons qui sont insolubles dans l'eau et souvent aussi dans les acides étendus. Ces combinaisons ont ordinairement une couleur jaune ou rouge. Plusieurs chromates insolubles jaunes acquièrent, en passant à l'état de sous-chromates, une couleur rouge semblable à celle des sur-chromates. C'est ce qui arrive au précipité de chromate plombique, dont la couleur jaune passe au rouge par une addition d'ammoniaque. Comme on se sert souvent des chromates alcalins à titre de réactif pour plusieurs bases, la manière dont ces bases se comportent avec une dissolution de chromate potassique a déjà été indiquée précédemment.

Les dissolutions des chromates sont, comme celle de l'acide chromique lui-même, décomposées par l'acide *hydrochlorique*. A froid, et dans une dissolution étendue, cette décomposition s'effectue lentement, mais elle a lieu d'une manière plus rapide avec le secours de la chaleur et dans une dissolution concentrée. Pendant qu'elle s'opère, du chlore se dégage, et il se forme de l'oxide chromique qui, restant dissous dans l'acide hydrochlorique excédant, donne une couleur verte à la liqueur. La décomposition n'est complète que quand la liqueur n'exhale plus l'odeur du chlore, époque à laquelle elle se comporte avec les réactifs comme une dissolution d'oxide chromique (p. 80). Si le chromate contenait de l'acide sulfurique, la présence de ce dernier ne peut être constatée, à l'aide de la dissolution d'un sel barytique, qu'après la décomposition de l'acide chromique par l'acide hydrochlorique. Quand on verse de l'alcool dans la dissolution du chromate à laquelle on a ajouté de l'acide hydrochlorique, la réduction de l'acide chro-

mique à l'état d'oxide chromique s'effectue avec plus de rapidité, et alors, au lieu de chlore, c'est de l'éther chloré qui se dégage.

Lorsqu'on verse de l'acide hydrochlorique concentré sur des chromates solubles ou insolubles, dans un tube de verre blanc scellé à l'un de ses bouts, et qu'on fait chauffer ensuite le tout, le chlore gazeux qui se dégage peut être reconnu à sa couleur particulière.

Si, dans la dissolution d'un chromate à laquelle on a ajouté un acide, par exemple, soit de l'acide nitrique, soit de l'acide sulfurique étendu, ou dans la dissolution de l'acide chromique lui-même, on verse un excès d'une dissolution aqueuse de *sulfide hydrique*, ou bien si l'on y fait passer un courant de gaz sulfide hydrique, la liqueur change de couleur, et elle finit par devenir verte, l'acide chromique se convertissant en oxide chromique. Au bout de quelque temps il commence à s'en séparer du soufre qui lui donne un aspect laiteux. Lorsqu'on chauffe le tout quelque temps, la réduction de l'acide chromique en oxide chromique s'opère avec plus de rapidité. On conçoit qu'il faut pour cela que la liqueur ne contienne point d'oxide métallique susceptible d'être, par le gaz sulfide hydrique, précipité d'une dissolution acide à l'état de sulfure métallique. Le liquide qu'on sépare du soufre par la filtration se comporte ensuite comme une dissolution d'oxide chromique.

Lorsque l'on verse un acide, par exemple de l'acide sulfurique étendu, dans la dissolution d'un chromate, et qu'ensuite on ajoute un *sulfite*, si le chromate est en quantité suffisante, il ne se dégage point d'acide sulfureux, mais l'acide chromique se convertit en oxide chromique, qui colore la liqueur en vert. La réduction de l'acide chromique en oxide chromique s'opère plus facilement par l'acide sulfureux que par l'acide hydrochlorique et par le gaz sulfide hydrique.

Une baguette de *zinc* métallique plongée dans la dissolution d'un chromate, et même d'un sur-chromate, n'y produit pas de changement, mais si l'on ajoute un peu d'acide sulfurique étendu à la dissolution, la liqueur prend une teinte verte, due à la transformation de l'acide chromique en oxide chromique.

Quand on triture les chromates solubles ou insolubles avec du sel de cuisine, qu'après avoir introduit le mélange dans un tube de verre blanc scellé à l'une de ses extrémités, on verse dessus de l'*acide sulfurique concentré*, et qu'on chauffe le tout, il se dégage avec écume un gaz rouge qui remplit toute la partie vide du tube, se condense sous forme d'un liquide brun-rouge et consiste en une combinaison d'acide chromique et de chloride chromique. Si au chlorure on substitue un bromure, on obtient un gaz qui a presque la même couleur, qui se condense également sous forme d'un liquide brun-rouge, mais qui consiste en brome pur.

Au chalumeau, l'acide chromique engagé dans les chromates se comporte comme l'oxide chromique. (p. 80).

—

L'acide chromique a tant de propriétés qui lui sont particulières, qu'on ne peut le confondre avec nulle autre substance. La facilité surtout avec laquelle il se réduit en oxide chromique le fait promptement reconnaître, ce dernier corps étant facile à découvrir dans les dissolutions (p. 86).

—

La plupart des substances organiques réduisent l'acide chromique en oxide chromique, avec dégagement d'acide carbonique. Cette réduction est surtout opérée d'une manière rapide, dans les dissolutions des chromates, par les substances organiques non volatiles, telles que l'acide tartrique et l'acide citrique, principalement lorsqu'on les fait chauffer avec ces substances; du gaz acide carbonique se dégage alors avec effervescence. L'acide oxalique agit aussi de la même manière. Quelques acides organiques très-volatils, comme l'acide acétique, ne réduisent pas l'acide chromique dans les dissolutions des chromates. D'autres substances organiques non acides, telles que le sucre, l'alcool, etc., ne déterminent qu'avec une lenteur extrême une réduction partielle de l'acide chromique dans les dissolutions des chromates. Cette réduction a lieu un peu plus rapidement, sous leur influence, dans les dissolutions des surchromates; on conçoit qu'alors nul dégagement de gaz acide carbonique ne se fait remarquer. Mais si l'on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique étendu, la réduction s'exécute d'une manière extrêmement rapide, surtout avec le concours de la chaleur, et du gaz acide carbonique se dégage alors avec effervescence. Les alcalis ne peuvent point faire reconnaître la présence de l'oxide chromique dans les dissolutions des chromates où l'acide chromique a été converti en oxide chromique par des substances organiques non volatiles (pag. 86).

17. ACIDES DU MANGANÈSE.

1° ACIDE OXIMANGANIQUE.

L'acide oximanganique, reconnu en premier lieu par *Mitscherlich* comme un acide particulier, se prépare en faisant dissoudre de l'oximanganate barytique dans l'eau, et ajoutant à la dissolution assez d'acide sulfurique pour précipiter la baryte à l'état de sulfate barytique. Il forme un liquide d'un rouge intense, qu'on ne peut concentrer par la raison qu'il se décompose, bien que très-lentement, déjà à la température ordinaire, et très-rapidement à une température de 30 à 40°, en oxigène qui se dégage à l'état de gaz et en suroxide manganique qui se précipite. On conçoit d'après cela qu'on ne peut le volatiliser. Suivant *Mitscherlich*, l'acide oximanganique sur-

passe même l'eau oxigénée quant à la facilité avec laquelle il abandonne du gaz oxigène.

L'acide oximanganique forme avec toutes les bases des sels solubles dans l'eau. Les dissolutions de ces sels ont une couleur rouge intense. Il n'y a pas d'oximanganate tout-à-fait insoluble. Le plus difficile à dissoudre est l'oximanganate argentique, l'oximanganate potassique qui est de tous les oximanganates celui dont on connaît le mieux les propriétés, est également peu soluble. Les oximanganates potassique, calcique, strontianique, magnésique, zincique et cuivrique se liquéfient à l'air. L'acide oximanganique cédant de l'oxigène aux oxides plombique, manganeux et ferreux, pour les faire passer à un degré supérieur d'oxigénation, ne peut se combiner avec ces bases.

Les oximanganates dissous dans l'eau se décomposent facilement. Une dissolution d'oximanganate potassique dans une dissolution de potasse pure ne peut être évaporée que sous la machine pneumatique au-dessus de l'acide sulfurique sans se décomposer en gaz oxigène et en hydrate surmanganique. Une dissolution très-diluée d'oximanganate potassique dans une dissolution de potasse se décompose déjà insensiblement à froid et plus promptement à chaud en manganate potassique qui est vert et en gaz oxigène qui devient libre. Lorsque la décomposition se fait insensiblement, la quantité du manganate potassique vert augmente peu à peu à mesure que celle de l'oximanganate rouge diminue, et dans ce passage on remarque la série des changemens, qui résultent du rouge et du vert mélangés en différentes proportions. Lorsqu'on ajoute un acide à la dissolution verte, celle-ci redevient rouge, par suite de ce qu'il se produit de l'acide oximanganique, comme nous le verrons plus loin, et qu'il se *dépose* une poudre brune. L'*ammoniaque* et les *carbonates alcalins*, ajoutés aux dissolutions rouges de l'oximanganate potassique ne peuvent les transformer en manganate potassique vert dissous.

Arrosés et échauffés avec de l'*acide nitrique* ou de l'*acide sulfurique*, les oximanganates secs ou dissous ainsi que l'acide oximanganique lui-même se décomposent en oxigène, qui se dégage sous forme gazeuse, et en hydrate surmanganique, qui se sépare à l'état de poudre brune. Traités par l'*acide hydrochlorique*, tous les oximanganates et l'acide oximanganique lui-même développent, même à froid, beaucoup de chlore gazeux; à chaud l'oxide manganique séparé se dissout aussi avec dégagement de gaz chlore; la dissolution est incolore, elle contient du chlorure manganeux, et la base de l'oximanganate décomposé à l'état de chlorure métallique.

Une dissolution d'*acide sulfureux* ou un sulfite auquel on a ajouté un acide, décompose très-facilement les oximanganates dissous, elle les décolore en donnant lieu à la formation de sulfate et d'hyposulfate manganeux. — L'*acide phosphoreux* et d'autres acides avides d'oxigène décomposent également avec beaucoup de promptitude les oximanganates dissous.

Le *sulfide hydrique*, tant aqueux que gazeux, décolore à l'instant les dissolutions des oximanganates, il se forme du sulfure manganique couleur de chair, et en même temps il se dépose tant de soufre, que le précipité ne paraît que blanc.

Le *sulfhydrate ammonique*, ajouté en excès aux dissolutions des oximanganates, en précipite du sulfure manganique couleur de chair.

Au *chalumeau* les oximanganates se comportent comme l'oxide manganeux. (p. 20).

—

La couleur rouge intense des oximanganates et de leurs dissolutions, la facilité avec laquelle ils se décomposent en gaz oxigène et en hydrate surmanganique, comme aussi la grande quantité de chlore qu'ils développent lorsqu'on les traite par l'acide hydrochlorique, et la manière dont ils se comportent au chalumeau, tous ces caractères distinguent tellement ces sels qu'on ne saurait les confondre avec d'autres combinaisons.

—

Presque toutes les *substances organiques* décomposent facilement l'acide oximanganique en oxide manganique, et à chaud, en oxide manganeux avec dégagement de gaz acide carbonique. Cet acide blanchit à l'instant les couleurs végétales et animales, les dissolutions de ses sels produisent déjà le même phénomène bien qu'à un moindre degré, mais très-promptement par l'addition d'un acide. Même le papier à filtrer opère une réduction de l'acide oximanganique et des dissolutions de ses sels; c'est pourquoi ils se décomposent partiellement par la filtration à travers du papier.

—

3° ACIDE MANGANIQUE.

L'*acide manganique* n'a encore pu être isolé; on ne l'a obtenu qu'en combinaison avec des bases. On se le procure en chauffant au rouge du suroxide manganique avec des bases énergiques, par exemple avec la potasse ou aussi avec le nitrate de potasse. Dans le premier cas le manganate se forme soit qu'on opère au contact de l'air, auquel cas le suroxide manganique absorbe l'oxigène de l'air pour se convertir en acide manganique, soit aussi d'après *Mitscherlich* qu'on exclue l'air, cas dans lequel le suroxide manganique se décompose en oxide manganique et en acide manganique. En faisant dissoudre la masse on obtient une liqueur d'un vert intense et contenant du manganate potassique avec de la potasse pure ou carbonatée; il reste une poudre brune qui consiste en hydrate manganique et surmanganique.

Les manganates à l'état solide ont une cou-

leur verte tellement intense, qu'ils paraissent souvent noirs. Leurs dissolutions dans l'eau sont aussi colorées en vert intense. Cette dissolution se décompose encore plus facilement que celle de l'acide oximanganique. Tous les acides, même ceux qui sont faibles, colorent à l'instant en rouge intense les dissolutions vertes des manganates, en faisant passer l'acide manganique à l'état d'acide oximanganique et déterminant la formation d'un précipité brun d'hydrate surmanganique. L'acide oximanganique produit se décompose alors à son tour, comme nous l'avons expliqué ci-dessus p. 92, soit à la température ordinaire de l'air, soit, et plus promptement, à une légère chaleur.

L'eau elle-même décompose la dissolution de manganate potassique, comme un acide, de la manière indiquée, en acide oximanganique et en hydrate surmanganique. La dissolution de *potasse* pure est le seul véhicule qui puisse dissoudre du manganate potassique sans le décomposer. On doit faire évaporer la dissolution sous la machine pneumatique, on obtient alors des cristaux de manganate potassique non décomposé, mêlés avec de l'hydrate potassique. Lorsqu'on expose une telle dissolution à l'air, l'acide carbonique de celui-ci sature l'excès de potasse et occasione ensuite la décomposition de l'acide manganique en acide oximanganique et en suroxide manganique.

L'*acide hydrochlorique* colore dans les premiers momens en rouge la dissolution verte d'un manganate, comme font d'autres acides, mais bientôt après, par un fort dégagement de gaz chlore, la liqueur rouge se transforme en une dissolution brune foncée d'oxide manganique dans l'acide hydrochlorique, laquelle étant échauffée laisse encore dégager du chlore, devient incolore et ne contient plus que du chlorure manganeux (p. 20).

L'*acide sulfureux* et d'autres acides réduisans, le *sulfide hydrique* et le *sulfhydrate ammonique* se comportent à l'égard des manganates comme à l'égard des oximanganates.

Au *chalumeau* les manganates se comportent comme l'oxide manganeux (p. 20). La couleur verte qu'acquiert la soude fondue sur la feuille de platine avec les substances manganésifères, provient du manganate sodique formé.

—

La transformation des manganates verts et de leurs dissolutions en oximanganates rouges au moyen des acides étendus, ainsi que l'abondant dégagement de gaz chlore occasioné par l'acide hydrochlorique, tels sont les caractères, qui ne permettent de confondre ces sels avec d'autres combinaisons.

—

Presque toutes les *substances organiques* décomposent l'acide manganique dans les manganates. Quoiqu'à l'instar d'autres acides, les acides organiques colorent en rouge les dissolutions vertes des manganates, en formant de l'acide oximanganique, ils ne tardent cependant pas à réduire celui-ci, avec dégagement de gaz acide carbonique, en oxide manganique, ou avec le concours de la chaleur en oxide manganeux. Les substances organiques non acides, comme le sucre, l'alcool, etc., détruisent très-promptement la couleur verte des manganates dissous; une addition d'acide sulfurique dilué accélère beaucoup la réduction de l'acide manganique, avec dégagement de gaz acide carbonique, l'acide sulfurique faisant passer l'acide manganique à l'état d'acide oximanganique.

18. ACIDE OSMIQUE. (Oxide surosmique).

L'acide osmique, à l'état pur et anhydre, forme une masse blanche cristalline, quand il a été obtenu par l'oxidation de l'osmium. Par la chaleur de la main, il se ramollit, à une chaleur un peu plus forte, il fond; à une chaleur plus élevée encore, il se volatilise, et se condense en gouttes blanches et en aiguilles cristallines sur les parties froides du vase dans lequel on fait l'expérience. Même à froid, il a une très-forte odeur, piquante et extrêmement désagréable. Sa vapeur n'attaque pas seulement le nez, mais encore les yeux. L'eau ne le dissout qu'avec lenteur. Quand on le fait chauffer avec elle, il fond en globules sous le liquide, comme il arrive à du phosphore que l'on fond dans l'eau. La dissolution aqueuse exhale, même à froid, une odeur forte et semblable à celle de l'acide sec. Elle est incolore, et ne rougit presque pas, ou du moins ne rougit que très-faiblement le papier de tournesol.

Lorsqu'on mêle la dissolution aqueuse de l'acide osmique avec des dissolutions d'*alcalis* purs, son odeur disparaît, et elle prend une couleur jaune. La couleur jaune ou brune paraît appartenir à la plupart des osmiates. Si l'on a dissous l'acide dans un grand excès d'ammoniaque, la liqueur, surtout quand on la chauffe, prend une couleur plus foncée au bout d'un long espace de temps, puis finit par devenir noire et opaque, il se dégage alors peu à peu du gaz nitrogène, et l'acide osmique passe à l'état d'oxide susosmieux (p. 48), dont une partie s'attache aux parois du vase, sous la forme d'un précipité transparent jaune-brun.

Quand on verse de l'acide nitrique ou de l'acide hydrochlorique dans les dissolutions des osmiates alcalins, l'acide osmique est mis en liberté, et on le reconnaît, surtout en chauffant la liqueur, à l'odeur qui le caractérise. On peut ensuite, par la distillation, obtenir une dissolution d'acide osmique dans de l'eau.

L'acide osmique paraît ne point donner de précipités avec les dissolutions neutres des sels terreux et métalliques, quand il est libre, mais

en produire lorsqu'on le sature. L'acide osmique libre ne fait pas naître de précipité dans l'acétate et le nitrate plombiques neutres ; mais si l'on ajoute un peu d'ammoniaque, il s'en manifeste sur-le-champ un brun foncé. L'acide osmique libre produit instantanément aussi un précipité brun dans une dissolution de sous-acétate plombique.

Une dissolution de *sulfate ferreux* réduit l'acide osmique, et fait naître un précipité noir foncé dans ses dissolutions.

Le *chlorure stanneux* détermine, dans la dissolution de l'acide osmique, un précipité brun, qui est soluble dans l'acide hydrochlorique, auquel il communique une couleur brune.

Si l'on plonge un *sulfite* dans une dissolution d'acide osmique, la liqueur, lors même qu'elle ne contient qu'une petite quantité de ce dernier, prend sur-le-champ une teinte de bleu violet foncé, et il se forme un précipité noir d'osmium. La liqueur devient bleue avec le temps, et, lorsqu'on l'a laissée long-temps en repos, elle se décolore, tandis que le précipité noir augmente. On a beau étendre la liqueur bleue d'une très-grande quantité d'eau, elle n'en paraît pas moins bleue ou plutôt violette. La couleur violette se conserve beaucoup plus long-temps dans une dissolution très-étendue que dans une autre concentrée.

Le *sulfide hydrique*, tant aqueux que gazeux, produit dans les dissolutions de l'acide osmique, un précipité brun-noir, qui reste en suspension, et ne se dépose aisément que quand on ajoute à la liqueur de l'acide hydrochlorique ou un autre acide libre.

Le *sulfhydrate ammonique* donne, dans la dissolution de l'acide osmique, un précipité noir, qui n'est point soluble dans un excès du réactif.

—

L'acide osmique est tellement caractérisé par l'odeur désagréable qu'il exhale à l'état de liberté, qu'on ne peut le confondre avec aucune autre substance.

—

Un très-grand nombre de *substances organiques* réduisent l'acide osmique tenu en dissolution dans l'eau. Si l'on verse de l'alcool dans une dissolution d'acide osmique, aucun changement n'a lieu dans le premier moment; ce n'est qu'au bout de quelque temps qu'il se forme un précipité bleu-noir d'osmium métallique. L'acide acétique n'altère également point de prime abord la dissolution d'acide osmique, mais après un certain laps de temps, il la colore en violet. Quelques substances organiques, comme par exemple le sucre, paraissent aussi ne produire aucun changement dans l'acide osmique, même au bout d'un temps très-long.

19. Acides de l'arsenic.

1° Acide arsénique.

A l'état de pureté, l'acide arsénique forme une masse opaque, blanche. Il attire l'humidité de l'air, et finit par y tomber en déliquescence, ce qui n'arrive toutefois qu'au bout d'un long espace de temps. A l'état anhydre, il est dissous d'une manière complète, quoique assez lente, par l'eau ; mais quand il a attiré l'humidité atmosphérique, l'eau le dissout avec plus de facilité. La dissolution rougit fortement le papier de tournesol. L'acide arsénique anhydre fond, à une faible chaleur rouge, en une masse blanche qui, lorsqu'on la fait dissoudre dans une petite quantité d'eau, laisse de l'acide arsénieux. A une température plus élevée, il se volatilise entièrement, mais non sans se décomposer, car il se réduit en acide arsénieux et en gaz oxigène.

Les arséniates ont, sous le rapport de la forme cristalline, de la solubilité dans l'eau, et de beaucoup d'autres propriétés, une grande ressemblance avec les phosphates qui leur correspondent. Comme l'acide phosphorique, l'acide arsénique ne produit qu'avec les alcalis des sels qui se dissolvent dans l'eau, soit à l'état neutre, soit à l'état de sur-sels. Les arséniates métalliques et terreux sont insolubles dans l'eau, et ne se dissolvent que dans un excès d'acide arsénique, ou dans d'autres acides libres. Aussi les dissolutions neutres des arséniates donnent-elles un précipité par les dissolutions neutres de tous les sels terreux et métalliques. Ces précipités se dissolvent dans les acides libres, et lorsqu'on sature leur dissolution acide avec un alcali, il s'en précipite des arséniates. Cependant il arrive souvent qu'un excès d'alcali, surtout de potasse, enlève de l'acide arsénique, et alors l'oxide métallique paraît sous la couleur qui lui est propre, mais ici, comme à l'égard des phosphates correspondans, il n'est point possible d'enlever de cette manière au précipité tout son acide arsénique. Lorsque les bases de l'arséniate précipité sont solubles dans un excès d'alcali, l'arséniate l'est également.

Non-seulement les dissolutions du *chlorure barytique* et du *chlorure calcique*, mais encore l'*eau de baryte* et l'*eau de chaux*, produisent un précipité dans les dissolutions des arséniates alcalins neutres. Ces précipités sont solubles dans les acides hydrochlorique et nitrique, ainsi que dans les dissolutions des sels ammoniques, principalement celle du chlorure ammonique. Il faut bien moins de sel ammonique pour dissoudre le précipité d'arséniate barytique ou calcique, que pour dissoudre celui de phosphate barytique ou calcique. Lorsqu'il y a de l'ammoniaque libre, les arséniates terreux se dissolvent plus difficilement dans les sels ammoniques ; cependant il arrive fort souvent qu'un excès d'ammoniaque ne produit point de précipité quand on l'ajoute à une dissolution d'arséniate barytique ou calcique dans une très-

grande quantité d'acide hydrochlorique ou nitrique.

Une dissolution de nitrate ou d'acétate *plombique* fait naître dans les dissolutions des arséniates alcalins un précipité blanc d'arséniate plombique. Ce précipité diffère du précipité correspondant de phosphate plombique par la manière dont il se comporte au chalumeau. Il ne cristallise point quand on le fond sur du charbon à la flamme du chalumeau, mais la flamme intérieure le réduit à l'état de plomb métallique, avec dégagement d'une épaisse fumée et d'une odeur d'arsenic.

Une dissolution de *nitrate argentique* détermine, dans les dissolutions des arséniates alcalins, un précipité brun d'arséniate argentique avec excès de base, qui est très-soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque. Le liquide qui surnage le précipité brun rougit le papier de tournesol, même lorsque la dissolution d'arséniate et celle de nitrate étaient neutres. L'arséniate a beau avoir été rougi avant qu'on le dissolve, cette circonstance n'exerce aucune influence sur la couleur ni sur la nature du précipité.

Une dissolution d'un *sel cuivrique* neutre, par exemple de sulfate cuivrique, produit un précipité bleu-verdâtre pâle d'arséniate cuivrique dans les dissolutions neutres des arséniates alcalins.

Le *sulfide hydrique*, soit dissous dans l'eau, soit gazeux, détermine un précipité jaune clair de sulfide arsénique dans la dissolution des arséniates à laquelle on ajoute un acide libre, et de préférence un peu d'acide hydrochlorique. Mais le précipité n'apparaît pas de suite dans les dissolutions étendues : il ne s'y forme qu'à la suite d'un très-long repos. On peut cependant hâter sa manifestation en faisant bouillir le tout, dès qu'il y a un excès de sulfide hydrique. Ce précipité est très-soluble dans le sulfhydrate ammonique, ainsi que dans une dissolution de potasse pure ou d'ammoniaque, et même dans une dissolution de carbonate potassique ou sodique. Il est facile de le distinguer par là du précipité que la dissolution de sulfide hydrique détermine dans les dissolutions cadmiques (p. 27).

Le *sulfhydrate ammonique* ne donne point de précipité dans les dissolutions des arséniates neutres. Lorsqu'on en fait tomber quelques gouttes dans la dissolution très-concentrée d'un arséniate, il se manifeste bien un trouble jaune, mais ce trouble disparaît complétement par l'addition d'une plus grande quantité de sulfhydrate ammonique. Si l'on verse un acide, et plus particulièrement de l'acide hydrochlorique, dans cette dissolution mêlée avec du sulfhydrate ammonique, il se produit, avec dégagement de gaz sulfide hydrique, un précipité jaune clair de sulfide arsénique, qui ne paraît toutefois qu'au bout de quelque temps dans les dissolutions étendues, et dont la manifestation ne peut être accélérée que par l'action de la chaleur.

Le précipité que le gaz sulfide hydrique fait naître dans les dissolutions acides des arséniates, distingue aisément l'acide arsénique d'autres acides, particulièrement de l'acide phosphorique, qui, comme lui, forment avec les terres et les oxides métalliques des combinaisons insolubles dans l'eau. La présence de l'acide arsénique peut d'autant moins ne pas être remarquée, que, comme je le ferai voir plus loin, ses combinaisons se comportent aussi d'une manière toute particulière au chalumeau.

Lorsque l'acide arsénique est combiné avec des terres ou avec des oxides métalliques non précipitables de leurs dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, comme l'oxide ferrique, l'oxide ferreux, l'oxide cobaltique, l'oxide niccolique, l'oxide zincique, l'oxide manganeux, l'oxide uranique, l'oxide chromique, etc., on dissout la combinaison dans un acide, et de préférence dans l'acide hydrochlorique, on étend d'eau la dissolution, et l'on y fait ensuite passer un courant de gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce qu'elle en soit saturée. Il se forme alors, au bout de quelque temps, un précipité qu'à sa couleur et à sa solubilité dans le sulfhydrate ammonique on reconnaît aisément pour du sulfide arsénique, ce qui établit positivement la présence de l'acide arsénique. La solubilité du sulfide arsénique dans l'ammoniaque ne permet pas qu'on le confonde avec un simple précipité de soufre.

Lorsque l'acide arsénique est combiné avec des oxides métalliques que le gaz sulfide hydrique précipite bien à l'état de sulfures métalliques de leur dissolution acide, mais dont les sulfures métalliques ne sont point solubles dans le sulfhydrate ammonique, on dissout la combinaison dans un acide, on sursature la dissolution avec de l'ammoniaque, et l'on y verse ensuite du sulfhydrate ammonique, même lorsque l'ammoniaque a produit un précipité. Le sulfide arsénique qui s'est formé se trouve alors dissous, tandis que les bases avec lesquelles l'acide arsénique était combiné restent à l'état de sulfures métalliques, qu'on recueille sur un filtre. On précipite le sulfide arsénique de la liqueur filtrée, en versant de l'acide hydrochlorique étendu dans celle-ci, et on le sépare encore, en le traitant par l'ammoniaque, du soufre qui s'est précipité avec lui.

Quand l'acide arsénique est combiné avec des oxides métalliques que le gaz sulfide hydrique précipite de leur dissolution acide, et dont les sulfures métalliques sont solubles dans le sulfhydrate ammonique, comme, par exemple, avec de l'oxide stannique, de l'oxide antimonique, etc., la présence de l'acide arsénique se constate à l'aide du chalumeau, de la manière qui sera décrite plus loin.

On peut souvent, dans les analyses qualitatives, séparer de l'acide arsénique les oxides métalliques qui sont absolument insolubles dans une dissolution de potasse, par un moyen com-

blable à celui dont j'ai parlé en traitant de l'acide phosphorique (p. 73). A la vérité, on ne réussit pas toujours, comme lorsqu'il s'agit des phosphates correspondans, à séparer complètement l'oxide métallique de l'acide par le traitement avec la potasse, mais on le dégage au moins pour la plus grande partie, on verse ensuite du sulfhydrate ammonique dans la liqueur filtrée, puis on la sursature avec de l'acide hydrochlorique étendu. On reconnaît alors, à la précipitation du sulfide arsénique qui s'effectue, la présence de l'acide arsénique dans la combinaison.

L'acide arsénique est beaucoup plus facile à découvrir dans ses combinaisons, par le moyen du *chalumeau*, que par la voie humide, même lorsqu'il n'existe qu'en très-petite quantité. Si l'on traite des arséniates sur du charbon à la flamme intérieure du chalumeau, l'odeur alliacée qui caractérise l'arsenic se développe, et peut trahir la plus faible trace de ce métal dans des arséniates. Il ne faut jamais omettre de traiter par la soude la combinaison dans laquelle on recherche s'il existe de l'acide arsénique, avant de la soumettre à la flamme intérieure du chalumeau, parce que, quand l'acide s'y trouve en très-petite quantité, cette manière est la seule dont on puisse se convaincre de sa présence.

Les arséniates sont fixes au feu, quand la base qu'ils contiennent l'est elle-même. Beaucoup d'entre eux, surtout parmi les sur-arséniates, sont fusibles. Plusieurs sur-arséniates perdent, quand on les chauffe fortement, une portion de leur acide arsénique, qui se décompose alors, et se dégage sous la forme d'acide arsénieux et de gaz oxigène. Lorsqu'on fait l'expérience dans un tube en verre fort scellé à l'un de ses bouts, l'acide arsénieux se dépose dans la partie la moins chaude du tube. Lorsque les combinaisons de l'acide arsénique ont été mêlées avec du charbon en poudre, l'acide qu'elles contiennent se décompose. Si elles renferment un excès d'acide arsénique, ou si la base combinée avec celui-ci n'est pas réductible à l'état métallique par le charbon, on obtient, par la calcination avec du charbon, de l'arsenic métallique, qui se dépose dans la partie la moins chaude du tube, quand l'expérience est faite dans un tube de verre scellé à l'une de ses extrémités. D'autres combinaisons, traitées de cette manière, ne donnent pas d'arsenic métallique, mais se convertissent en un arséniure métallique non volatil. Quand on mêle les arséniates avec du charbon en poudre et de l'acide borique, et qu'on les chauffe dans un tube en verre scellé à l'un de ses bouts, ils donnent un miroir d'arsenic métallique.

—

Les arséniates sont aisés à distinguer de toutes les substances dont il a été question précédemment, par leur manière de se comporter au chalumeau, et par les réactions de leurs dissolutions, tant avec le gaz sulfide hydrique, qu'avec le sulfhydrate ammonique. Sous le rapport de la manière dont il se comporte avec le gaz sulfide hydrique, l'acide arsénique a quelque ressemblance avec l'oxide stannique, mais il en diffère beaucoup par celle dont ses combinaisons se comportent au chalumeau. On verra plus loin comment il faut s'y prendre pour distinguer les arséniates des arsénites.

—

Quand il s'agit de constater la présence de l'arsenic dans de petites quantités d'acide arsénique ou d'arséniates, qui sont mêlées avec beaucoup de *substances organiques*, on suit une marche semblable à celle qu'on doit adopter lorsque l'acide arsénieux se trouve dans le même cas, et dont il sera question plus loin.

—

2° Acide arsénieux.

L'acide arsénieux qu'on rencontre dans le commerce forme ou une poudre blanche, ou une masse blanche, vitreuse, cassante, à cassure conchoïde. Il peut souvent être transparent, mais il devient opaque quand on l'a laissé long-temps à l'air, sans que pour cela il ait absorbé d'humidité atmosphérique. En faisant cristalliser sa dissolution dans l'eau ou dans les acides, on l'obtient sous la forme d'octaèdres réguliers, qu'il affecte souvent aussi lorsqu'on le sublime.

Quand on chauffe cet acide, il se volatilise en une fumée blanche, qui n'a point d'odeur alliacée, si l'acide ne se trouve pas, pendant qu'il subit l'action du feu, en contact avec des substances capables de le réduire; dans le cas contraire, il se répand une odeur d'ail, qui n'appartient qu'aux vapeurs de l'arsenic métallique. C'est pourquoi, lorsqu'on chauffe l'acide arsénieux sur du verre ou sur une feuille de platine, il se volatilise sans exhaler d'odeur alliacée, pourvu qu'il soit pur et qu'il ne contienne point de substances organiques, tandis qu'il répand cette odeur quand on le chauffe sur du charbon rouge ou sur une plaque de tôle. Lorsque l'on soumet une grande quantité d'acide arsénieux à une haute température, dans des vaisseaux clos, il fond en un verre transparent, ce qui ne lui arrive point au contact de l'air.

L'acide arsénieux est peu soluble dans l'eau; l'eau bouillante le dissout mieux que la froide. La dissolution chaude qui est saturée dépose, par le refroidissement, de l'acide arsénieux anhydre cristallisé en octaèdres. La dissolution de cet acide dans l'eau froide peut être évaporée assez long-temps sans qu'il s'en sépare. Elle ne rougit que très-faiblement le papier bleu de tournesol.

L'acide *arsénieux* est plus soluble dans la plupart des acides que dans l'eau, surtout avec le secours de la chaleur. En s'y dissolvant, il n'éprouve aucun changement, car la dissolution acide donne, par le refroidissement, des cristaux octaédriques, tout comme il arrive à une dissolution aqueuse chaude. On emploie ordinairement l'acide hydrochlorique pour dissoudre l'acide arsénieux. L'acide nitrique qui n'est point trop fort le dissout également sans le convertir sensiblement en acide arsénique, conversion qui n'a lieu que par l'action de l'eau régale.

Les dissolutions des *alcalis* dissolvent aussi l'acide arsénieux avec plus de facilité que ne fait l'eau. Il est également soluble dans les carbonates alcalins. On ne remarque cependant pas, lorsqu'on verse la dissolution d'un carbonate alcalin à froid sur de l'acide arsénieux réduit en poudre, d'effervescence produite par un dégagement de gaz acide carbonique; avec le secours de la chaleur, l'acide carbonique se dégage en faisant effervescence, mais très-légèrement.

L'acide arsénieux semble ne former qu'avec les alcalis des sels qui soient solubles dans l'eau. Ses combinaisons avec les terres et les oxides métalliques proprement dits paraissent être insolubles, ou du moins très-peu solubles; cependant on ne les a point encore bien examinées.

La dissolution aqueuse d'acide arsénieux ne produit pas de précipités dans les dissolutions de *chlorure barytique*, de *chlorure strontianique* et de *chlorure calcique*. Mais si l'on sature l'acide libre par l'ammoniaque, elle détermine sur-le-champ un précipité blanc abondant d'arsénite calcique dans une dissolution de chlorure calcique. La dissolution d'acide arsénieux saturée par l'ammoniaque ne donne pas de suite un précipité d'arsénite barytique dans celle du chlorure barytique, et n'en fait naître un qu'au bout d'un laps de temps assez long. La même chose arrive dans une dissolution strontianique; et cependant, lorsqu'on opère sur de petites quantités, le précipité d'arsénite strontianique ne se prononce qu'au bout de plusieurs jours, et il est encore moins considérable que celui qui a lieu dans une dissolution de chlorure barytique.

L'*eau de baryte* ne se trouble que fort peu quand on la verse en excès dans une dissolution aqueuse d'acide arsénieux. Quand, au contraire, c'est un excès d'*eau de chaux* qu'on ajoute à cette dernière, il se produit un précipité abondant d'arsénite calcique. Le précipité d'arsénite calcique est très-soluble dans une dissolution de chlorure ammonique et d'autres sels ammoniques, la présence de l'ammoniaque libre ne diminue point sa solubilité dans ces réactifs. L'arsénite calcique précipité est extrêmement peu soluble dans une dissolution de chlorure sodique; il l'est encore moins dans une dissolution de nitrate potassique, sans cependant y être totalement insoluble.

Les dissolutions des *sels plombiques* ne sont pas des réactifs aussi sensibles pour la précipitation de l'acide arsénieux que pour celle de l'acide arsénique, même lorsque les deux dissolutions ont été saturées avec de l'alcali. Une dissolution d'acétate plombique ne fait naître un précipité d'arsénite plombique dans une dissolution d'acide arsénieux saturée d'ammoniaque, que quand elle n'est point trop étendue.

Une dissolution de *nitrate argentique* ne détermine presque pas de précipité dans une dissolution aqueuse d'acide arsénieux, et ne fait que lui communiquer une teinte opaline jaune. Mais si l'on sature l'acide libre par une quantité extrêmement faible d'ammoniaque, la dissolution de nitrate argentique produit alors un précipité jaune de sous-arsénite argentique, qui est soluble tant dans l'acide nitrique étendu que dans l'ammoniaque. Ce précipité n'est point insoluble non plus dans une dissolution de nitrate ammonique, de sorte que quand le précipité jaune a été dissous en très-faible proportion dans une grande quantité d'acide nitrique, on ne le voit point reparaître en saturant avec ménagement la liqueur par le moyen de l'ammoniaque. Ce précipité jaune ressemble beaucoup à celui qu'une dissolution de nitrate argentique détermine dans des dissolutions de phosphates; cependant il n'a pas une couleur jaune si pâle, et il est plus soluble dans l'acide acétique, que le phosphate argentique.

Une dissolution de *sulfate cuivrique* neutre ne trouble presque pas une dissolution aqueuse d'acide arsénieux. Cependant si l'on sature l'acide libre par une faible quantité d'une dissolution de potasse pure ou d'ammoniaque, on voit paraître un précipité vert serin d'arsénite cuivrique, qui est très-caractéristique pour l'acide arsénieux. Ce précipité est soluble dans un excès d'ammoniaque et aussi dans un excès de potasse; la dissolution a dans les deux cas une couleur bleue. On peut faire reparaître le précipité vert en saturant la dissolution bleue dans la potasse pure avec de l'acide hydrochlorique, dont un excès le redissout.

Le *sulfide hydrique*, tant aqueux que gazeux, produit une coloration jaune dans la dissolution aqueuse de l'acide arsénieux, et au bout d'un certain laps de temps, ou avec le secours de la chaleur, il y détermine un précipité jaune de sulfide arsénieux. Cependant si l'on ajoute un peu d'acide hydrochlorique à la dissolution de l'acide arsénieux, celle du sulfide hydrique fait apparaître sur-le-champ le précipité jaune. Ce précipité est très-soluble dans le sulfhydrate ammonique, comme aussi dans une dissolution de potasse pure et d'ammoniaque, et même dans une dissolution de carbonate potassique. Il a une couleur jaune plus foncée que celle du précipité produit par le gaz sulfide hydrique dans les dissolutions rendues acides des arséniates. Il se forme aussi avec bien plus de promptitude que ce dernier, même lorsque l'acide arsénieux

n'existe qu'en très-petites quantités. Veut-on cependant distinguer avec certitude entre eux les deux sulfures d'arsenic, provenant l'un de dissolutions de l'acide arsénieux et l'autre de dissolutions de l'acide arsénique, aussitôt qu'on les a précipités, on doit les faire dissoudre dans un excès d'ammoniaque et ajouter à la dissolution du nitrate argentique dissous. Il se précipite par là du sulfure argentique qu'on sépare par la filtration. En saturant exactement la liqueur filtrée au moyen de l'acide nitrique on obtient un précipité brun de sous-arséniate argentique, si le sulfure d'arsenic employé a été précipité par le gaz sulfide hydrique de dissolutions d'acide arsénique, ou un précipité jaune de sous-arsénite argentique, si l'on a traité des dissolutions d'acide arsénieux par le gaz sulfide hydrique.

Le sulfhydrate ammonique ne donne point de précipité dans une dissolution aqueuse d'acide arsénieux : cependant un acide étendu qu'on ajoute à cette liqueur, en précipite du sulfide arsénieux.

Lorsqu'on fait des analyses qualitatives, la présence de l'acide arsénieux dans les arsénites insolubles se reconnaît de la même manière que celle de l'acide arsénique dans les arséniates insolubles. On dissout l'arsénite dans un acide, et de préférence dans l'acide hydrochlorique, puis, au moyen du gaz sulfide hydrique, on précipite l'acide arsénieux de cette dissolution, à l'état de sulfide arsénieux, ou bien on sursature la dissolution acide avec de l'ammoniaque, si l'oxide avec lequel l'acide arsénieux se trouve combiné est également précipitable de dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, et ensuite on ajoute un excès de sulfhydrate ammonique qui dissout l'acide arsénieux, à l'état de sulfide arsénieux, tandis que la base reste à celui de sulfure métallique : après avoir filtré la liqueur, on précipite le sulfide arsénieux de la dissolution par le moyen de l'acide hydrochlorique étendu. Cette dernière voie est celle qu'on choisit dans les analyses qualitatives des couleurs vertes employées par les peintres, qui sont essentiellement composées d'arsénite cuivrique.

Cependant l'acide arsénieux est beaucoup plus facile à découvrir, dans ses combinaisons, au moyen du chalumeau qu'à l'aide d'analyses qualitatives par la voie humide. Pour reconnaître au chalumeau la présence de l'arsenic dans les arsénites, on procède de même que quand il s'agit d'essayer les arséniates (p. 90). Ici également il ne faut jamais négliger de mêler la combinaison avec de la soude, avant de l'exposer, sur du charbon, à la flamme intérieure, afin de constater positivement la présence de l'arsenic par l'odeur d'ail qui se développe alors. Lorsqu'on veut essayer l'acide arsénieux par au chalumeau, on doit également commencer par le mêler avec de la soude, et ensuite exposer le mélange sur du charbon, à l'action de la flamme intérieure. L'odeur d'ail qui se dégage pendant l'insufflation dure alors assez long-temps. Quand on néglige d'ajouter de la soude, l'acide arsénieux se volatilise ordinairement avec une rapidité telle que souvent il ne se réduit point, et qu'alors on ne peut remarquer distinctement l'odeur caractéristique.

Il est indispensable de procéder d'après la méthode suivante lorsqu'on veut constater d'une manière rigoureuse la présence de l'arsenic dans les plus petites quantités d'acide arsénieux. On effile un tube de verre à la lampe jusqu'à ce que son diamètre soit devenu égal à celui d'une très-forte aiguille à tricoter, puis on scelle l'extrémité effilée, qui n'a besoin d'avoir qu'un pouce de long (planche I, fig. 1). Cela fait, on introduit dans le bout fermé *a*, la petite quantité d'acide arsénieux qu'on se propose d'examiner, et qui ne peut pas s'élever à un milligramme, puis on glisse par dessus un fragment entier du charbon dont on se sert pour les essais au chalumeau, et qui doit occuper la portion du tube comprise entre les points *b* et *c*; alors on chauffe le tube avec ménagement entre *b* et *c*, dans l'endroit où se trouve le charbon, et quand celui-ci est devenu rouge, on chauffe le point *a*, de manière que les vapeurs de l'acide arsénieux soient obligées de passer sur le charbon rouge. L'acide se réduit ainsi, et produit, dans la partie froide du tube, en *d*, un miroir d'arsenic métallique noir. La meilleure manière de chauffer le tube est de le plonger tout simplement dans la flamme d'une lampe à esprit de vin, sans recourir au chalumeau. Si la quantité d'acide arsénieux est très-peu considérable, on n'obtient qu'un enduit noir entre *c* et *d* : cependant il est facile, avec la flamme du chalumeau, de chasser le sublimé plus loin, et de l'y réunir sous la forme d'un étroit anneau d'arsenic métallique. On coupe alors le tube en *c*, et on le chauffe un instant en *d*, dans la flamme de l'esprit de vin, afin de se convaincre, par l'odeur d'ail qui se dégage, que le miroir qu'on a obtenu est réellement produit par de l'arsenic métallique.

Lorsque, dans l'expérience qui vient d'être décrite, on se sert de charbon pulvérisé, au lieu d'un fragment entier de charbon, l'air, si l'on chauffe sans précaution, se dilate entre les particules de la poudre, dont il pousse aisément quelques-unes dans la partie large du tube, qu'elles noircissent ou salissent au moins, mais, quand on se sert d'un fragment de charbon, l'expérience réussit toujours, même dans les cas où la quantité d'acide arsénieux est assez petite pour qu'on ne puisse pas la peser avec des balances très-sensibles (Berzélius, sur l'emploi du chalumeau).

Les arsénites paraissent se décomposer tous quand on les fait rougir : cependant les phénomènes qui se passent pendant leur calcination n'ont point encore été étudiés avec autant de soin qu'ils le méritent. Lorsqu'on fait rougir ces sels, après les avoir mêlés avec du charbon en poudre, ceux dont les bases sont très-faciles à réduire se convertissent en arséniures métalliques;

mais, dans ceux dont les bases ne sont point réductibles par le charbon, il n'y a que l'acide arsénieux qui se réduise et qui ensuite se volatilise à l'état d'arsenic métallique. Parmi les premiers se range l'arsénite cuivrique, usité dans les arts sous le nom de vert de Scheele, et parmi les autres l'arsénite calcique. On n'obtient souvent que des quantités très-petites d'arsénite calcique dans les analyses de chimie légale, il n'y a pas de meilleure manière d'y démontrer la présence de l'arsenic qu'à l'aide du charbon pulvérisé. Voici comment on procède pour cela : on fait sécher l'arsénite calcique, dont la quantité n'a besoin que de s'élever à quelques milligrammes, puis on le mêle avec un peu de charbon en poudre récemment rougi au feu, environ trois fois son volume ; cela fait, on introduit le mélange dans une petite boule a (pl. I fig. 2), qu'on a soufflée à l'extrémité d'un petit tube en verre assez fort, et l'on nettoie soigneusement l'intérieur du tube avec la barbe d'une plume, pour enlever tout le charbon qui pourrait s'y être attaché ; alors on chauffe la boule a, d'abord très-doucement, sur une lampe à esprit de vin à double courant d'air, en ayant soin d'incliner le tube, comme l'indique la figure, et l'on augmente peu à peu la chaleur jusqu'à faire rougir la boule a, l'arsenic réduit se dépose alors en b. Si l'on ne donnait pas une si grande inclinaison au tube, l'eau qui s'y amasse toujours pendant l'opération, retomberait dans la boule rouge et la ferait éclater. De même, si, dès le début, on chauffait la boule avec force, la poudre de charbon en sortirait et ferait salir le tube. Cependant on peut éviter tout-à-fait ce dernier inconvénient, en mêlant, comme l'a proposé *Stromeyer*, l'acide arsénieux avec de l'oxalate calcique, par lequel l'acide arsénieux se trouve réduit de même que par la poudre de charbon.

Si, au mélange d'arsénite calcique et de charbon, on ajoute un peu d'acide borique, la réduction s'opère, non-seulement à une chaleur moins forte, mais encore d'une manière plus complète.

Lorsque, dans des analyses de chimie légale, on a obtenu des quantités plus considérables d'arsénite calcique, la réduction de l'acide arsénieux en arsenic peut être exécutée dans une petite cornue.

Quelquefois, dans une analyse de chimie légale, on obtient de l'arséniate calcique au lieu d'arsénite, mais la réduction en arsenic métallique ne s'en fait pas moins de la même manière.

Pour qu'on puisse mettre ainsi en évidence l'arsenic métallique contenu dans de l'arsénite ou de l'arséniate calcique, il faut que ce sel ne soit pas accompagné d'une trop grande quantité de substances organiques, parce qu'alors l'huile empyreumatique, produite par sa calcination, pourrait masquer une faible proportion d'arsenic, à tel point qu'il devînt difficile de la découvrir.

—

L'acide arsénieux et ses combinaisons sont si faciles à découvrir, surtout au chalumeau, qu'on ne saurait méconnaître leur présence. Les arsénites ne peuvent donc être confondus qu'avec les arséniates : on a de la peine, dans certains cas, et quelquefois on ne parvient point à les en distinguer. Les arsénites solubles dans l'eau sont cependant caractérisés par la couleur différente des précipités que les dissolutions de nitrate argentique et de sulfate cuivrique déterminent dans leurs dissolutions ; ils se reconnaissent moins bien à la couleur plus ou moins claire du précipité que le gaz sulfide hydrique produit dans la dissolution acide, de même qu'à l'apparition plus prompte ou plus tardive de ce précipité. Les arsénites solubles peuvent encore être distingués des arséniates solubles, parce que, quand on verse dans leur dissolution celle d'un sel calcique, et qu'on dissout le précipité produit par là dans une suffisante quantité d'un acide quelconque, l'ammoniaque mise en excès dans la liqueur détermine plus facilement un précipité quand on opère sur des arséniates que lorsqu'on traite des arsénites (p. 95 et 97).

Dans les sels insolubles on parvient à différencier les deux acides en précipitant au moyen du gaz sulfide hydrique leurs dissolutions dans l'acide hydrochlorique, et examinant comme il a été prescrit (p. 96) si le sulfure d'arsenic obtenu correspond à l'acide arsénique ou à l'acide arsénieux.

—

La présence de plusieurs substances organiques, principalement de celles qui ne sont point volatiles, apporte quelque changement dans la manière dont l'acide arsénieux et ses combinaisons se comportent avec plusieurs réactifs. C'est pourquoi, lorsque, par ordre de l'autorité supérieure, on se livre à des analyses qualitatives de substances organiques qui ont été empoisonnées par l'acide arsénieux, on doit attacher moins d'importance aux phénomènes que les réactifs produisent dans les dissolutions, et qui sembleraient devoir y indiquer la présence de cet acide, d'autant mieux que plusieurs de ces phénomènes peuvent souvent être produits par des matières organiques seules.

Lorsqu'une dissolution d'acide arsénieux dans l'eau contient certaines substances organiques non volatiles, comme, par exemple, du sucre, ce mélange étranger n'empêche pas, mais retarde au moins de beaucoup l'apparition du précipité produit par un excès d'eau de chaux. La présence d'autres substances organiques, par exemple du vin blanc, retarde également la précipitation de l'arsénite calcique, qui en outre présente alors un tout autre aspect.

Quand les dissolutions des arsénites contiennent à la fois plusieurs substances organiques non volatiles, mais non colorées, le précipité que la dissolution de nitrate argentique y détermine, perd sa couleur jaune par l'effet d'un

long espace de la liqueur, et peu à peu devient noir. Le nitrate argentique, versé dans une dissolution colorée, donne ordinairement lieu de suite à un précipité d'une teinte sale.

Le précipité vert de serin qu'une dissolution de sulfate cuivrique détermine dans des dissolutions d'arsénites alcalins, ne change pas sensiblement de couleur quand la liqueur contient des substances organiques non volatiles. La même chose a lieu aussi pour le précipité que le gaz sulfide hydrique produit dans les dissolutions des arsénites qui ont été rendues acides par une addition d'acide hydrochlorique. Cependant lorsque les dissolutions sont fortement colorées, la couleur jaune du précipité que le gaz sulfide hydrique y fait naître, est difficile à apercevoir.

On admet que, de tous les réactifs de l'acide arsénieux, le gaz sulfide hydrique est celui sur lequel on peut compter le plus, particulièrement lorsque les dissolutions ne sont point foncées en couleur. Cependant dans beaucoup de cas ce réactif donne un précipité jaune et abondant avec des dissolutions acides qui ne renferment aucune trace d'acide arsénieux, ou en général d'oxides métalliques. Cela arrive, par exemple, lorsqu'après avoir fait bouillir de la viande très-grasse avec une dissolution de potasse, on sature la liqueur alcaline au moyen de l'acide hydrochlorique ou nitrique et qu'on la filtre ensuite. Si l'on traite long-temps à l'ébullition, une viande pareille avec ces acides, et qu'on étende d'eau la dissolution qui en résulte et qu'il est quelquefois difficile d'obtenir claire par la filtration, le gaz sulfide hydrique y développera également un précipité jaune et copieux. Le même précipité se fait lorsqu'après avoir sursaturé une pareille dissolution avec un alcali, on y ajoute d'abord du sulfhydrate ammoniaque et ensuite assez d'acide hydrochlorique pour la rendre acide.

La dissolution de sulfate cuivrique peut encore moins être considérée comme un réactif certain, parce que plusieurs décoctions faiblement colorées de substances organiques donnent un précipité vert de serin, semblable à celui que l'acide arsénieux peut produire avec elle, lorsqu'on a ajouté une petite quantité d'une dissolution de potasse. Ainsi, par exemple, une décoction de café non brûlé détermine, dans les dissolutions d'une certaine quantité de sulfate cuivrique, après qu'on a ajouté un peu de potasse, un précipité vert dont la teinte a de la ressemblance avec celle de l'arsénite cuivrique, cependant la liqueur qui surnage ce précipité est également colorée en vert, et lui-même se dissout dans un excès de dissolution de potasse, en lui donnant une couleur, non pas bleue, mais verte. Le précipité vert qu'une dissolution de sulfate cuivrique et l'addition d'un peu de potasse font naître dans une décoction d'oignons, ressemble encore davantage à l'arsénite cuivrique. Cette circonstance demande d'autant plus à être prise en considération qu'une dissolution de nitrate argentique détermine aussi, dans une décoction d'oignons, quand on ajoute une goutte d'ammoniaque, un précipité jaune, qui est soluble dans l'acide nitrique étendu et dans l'ammoniaque, et qui a quelque ressemblance avec l'arsénite argentique. Cependant la teinte de ce précipité est d'un jaune un peu plus sale que celle de l'arsénite argentique, et il noircit de lui-même par l'effet d'un repos prolongé. Une décoction de café non brûlé ne donne, avec la dissolution de nitrate argentique, qu'un précipité blanc, qui sur-le-champ devient noir par l'addition d'une goutte d'ammoniaque.

Ainsi donc, lorsqu'on cherche s'il existe de l'acide arsénieux dans une liqueur contenant des substances organiques, le mieux est, quand la liqueur, incolore ou colorée, est claire, de la rendre faiblement acide en y ajoutant un peu d'acide hydrochlorique, et d'y faire ensuite passer un courant de gaz sulfide hydrique jusqu'à ce qu'elle en soit entièrement saturée. On la laisse alors reposer pendant long-temps dans un endroit froid ou dans un lieu très-médiocrement échauffé, afin que le sulfide arsénieux puisse se déposer complètement. Lorsqu'elle a perdu presque tout-à-fait l'odeur du sulfide hydrique, on recueille le sulfide arsénieux sur un filtre le plus petit possible, et on le lave bien.

Cette méthode d'analyse ne doit cependant pas être suivie, lorsque la liqueur acide tient en dissolution des substances organiques, qui donnent un précipité jaune au moyen du gaz sulfide hydrique, quand même il ne s'y trouve aucune trace d'acide arsénieux.

Quand la liqueur dans laquelle on soupçonne de l'arsenic est alcaline, on peut y ajouter du sulfhydrate ammoniaque, et quelque temps après précipiter par l'acide hydrochlorique le sulfide arsénieux qui s'est formé ainsi. En suivant cette méthode, et laissant la liqueur tranquille jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du sulfide hydrique, l'arsenic se précipite également en totalité. On doit surtout y recourir lorsque, au lieu d'acide arsénieux, c'est de l'acide arsénique que la liqueur contient; car ce dernier est plus difficile que l'acide arsénieux à précipiter d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique.

Pour plus de sûreté, il faut encore chercher à obtenir l'arsenic métallique du sulfide arsénieux. Mais l'opération présente plus de difficultés que lorsqu'il s'agit de l'acide arsénieux et de ses combinaisons. Si l'on traite le sulfide arsénieux sur du charbon, à la flamme du chalumeau, il se volatilise sans répandre une odeur d'ail. Souvent même cette odeur ne se développe pas d'une manière bien sensible, quand on le mêle avec de la soude, et qu'on chauffe le mélange à la flamme intérieure du chalumeau. Lorsqu'on fait chauffer le sulfide arsénieux au chalumeau, dans un tube de verre un peu long et ouvert aux deux bouts, et qu'on

donne une assez grande inclinaison à ce tube, il se convertit en acide sulfureux, qui se dégage, et en acide arsénieux, qui se rassemble, sous la forme d'un sublimé *blanc*, dans la partie supérieure et froide du tube. Si l'on incline moins le tube, c'est du sulfide hyposulfoarsénieux rouge qui se sublime non loin du point sur lequel agit la chaleur. Pour obtenir l'arsenic métallique d'une assez grande quantité de sulfide arsénieux, on peut en oxider une partie dans un tube de verre ouvert aux deux bouts, et réduire ensuite en métal l'acide arsénieux qui s'est produit. Voici quel est le procédé qu'on suit pour cela. On introduit le sulfide arsénieux dans un tube de verre ouvert, ayant le diamètre d'une plume à écrire et quatre ou cinq pouces de long, on tient ce tube aussi obliquement que possible, et on le chauffe à la flamme du chalumeau, dirigée précisément au-dessus du point qu'occupe le sulfide, les vapeurs de celui-ci traversent alors la partie échauffée du tube et s'y oxident. Le grillage doit être fait avec assez de lenteur pour qu'il ne s'échappe rien qui n'ait été brûlé. Ensuite, au moyen de la flamme du chalumeau dirigée sur l'acide arsénieux qui s'est déposé dans la partie froide du tube, on le réunit tout entier sur un seul point, immédiatement au-dessous duquel on effile alors le tube, comme il a été dit plus haut (p. 90); alors on chasse l'acide arsénieux dans cette partie effilée, et on l'y réduit à l'aide d'un fragment de charbon. Une main peu habile parvient très-rarement, dans cette expérience, à bien conduire le grillage, mais l'exercice suggère les précautions nécessaires pour réussir. (*Berzélius*, sur l'emploi du chalumeau.)

Lorsque, dans des analyses de chimie légale, on n'a obtenu qu'une très-petite quantité de sulfide arsénieux, la méthode qui vient d'être décrite pour en obtenir l'arsenic métallique, ne doit point être employée, à cause de la possibilité du non succès. Le mieux alors, d'après *Berzélius*, est de procéder comme il suit. On rassemble le sulfide arsénieux au moyen d'un très-petit filtre, sur lequel on le fait sécher, puis on le détache du filtre avec tout le soin possible. Quand on a obtenu une quantité de sulfide arsénieux tellement faible qu'on ne peut point le séparer du filtre, on le dissout sur le papier même avec quelques gouttes d'ammoniaque, et l'on évapore la dissolution à une très-douce chaleur, sur un verre de montre, après quoi le sulfide arsénieux se laisse aisément détacher du verre.

On le mêle ensuite avec un excès de soude, et on pétrit le mélange avec un peu d'eau, comme on a coutume de le faire dans les essais au chalumeau. La masse humide est alors introduite dans un tube de verre ayant environ deux lignes de diamètre, sur un à deux pouces de long. L'un des bouts de ce tube peut être tiré en une pointe ouverte, mais il ne faut pas que la portion effilée soit très-étroite. Ordinairement on prend la masse humide sur un couteau, avec lequel on l'introduit à l'extrémité non effilée du tube. On glisse ce petit tube dans le milieu d'un autre tube de verre plus large, plus long, et également tiré, à l'un de ses bouts, en une longue pointe ouverte. Le tout est alors réuni, par le moyen d'un tube en caoutchouc, avec un appareil servant au dégagement du gaz hydrogène, et de telle sorte que le bout effilé de chacun des deux tubes de verre soit placé à l'opposite du flacon d'où s'échappe le gaz.

Dans la figure 3, pl. I, *a* est un flacon, contenant de l'eau et du zinc, d'où il se dégage du gaz hydrogène lorsqu'on y verse de l'acide sulfurique par l'entonnoir *b*. Le gaz traverse d'abord les boules *c c*, où se dépose la plus grande quantité de l'eau qu'il a entraînée mécaniquement avec lui. Il passe ensuite dans le tube de verre *d*, qu'un tube en caoutchouc unit au flacon de dégagement, et qui est rempli de chlorure calcique en morceaux, destiné à dessécher complètement le gaz hydrogène. De ce tube, le gaz passe dans le tube *e f*, qui est uni avec lui, et dans le milieu duquel se trouve le petit tube de verre *g h*, qui contient en *g* le mélange de sulfide arsénieux et de carbonate sodique.

Lorsque l'appareil entier est rempli de gaz hydrogène, qui ne doit y affluer qu'avec lenteur, on chauffe très-légèrement le point *g*, où se trouve le mélange, afin d'en chasser l'eau. Si l'extrémité *h* du petit tube de verre avait été trop effilée, l'ouverture en serait obstruée par une goutte d'eau, et alors le courant gazeux ne passerait qu'à travers le grand tube; c'est un inconvénient qu'on évite sans peine en laissant une ouverture assez large à cette extrémité *h*. Dès que le mélange est sec, on le chauffe très-rapidement avec la flamme d'une lampe à esprit de vin à double courant d'air. Le gaz hydrogène réduit alors l'arsenic contenu dans le sulfarséniate sodique, et le métal se dépose en *h*. Si l'on chauffe avec trop de lenteur, il se sublime aussi une petite quantité de sulfide arsénieux non décomposé. Au moyen de ce procédé on parvient à mettre l'arsenic métallique en évidence, même lorsqu'on n'a que les plus petites quantités possibles de sulfide arsénieux à sa disposition.

Liebig a indiqué une méthode plus simple, mais moins sûre, pour obtenir l'arsenic métallique de très petites quantités de sulfide arsénieux. Elle consiste à effiler un tube de verre jusqu'à ce qu'il ait acquis à peu près un diamètre tel que celui qui est représenté dans la figure 4, pl. I. On introduit alors dans la portion effilée *b*, la petite quantité de sulfide arsénieux sec qu'on se propose d'examiner, et sur laquelle on fait tomber une couche de tartrate calcique récemment carbonisé, sans mêler avec elle cette substance, dont la portion effilée doit être presque entièrement remplie. Cela fait, on chauffe très-doucement la partie du tube qui contient le tartrate

calcique carbonaté, et le mieux pour cela est de recourir à la plus petite flamme d'une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air. Peu à peu on augmente la chaleur, et lorsque le tartrate calcique carbonisé est rouge, on porte l'extrémité b du tube dans la flamme. Les vapeurs du sulfide arsénieux traversent alors le mélange rouge de charbon et de chaux, et se décomposent. Le soufre se combine avec la chaux, d'où résulte du sulfure calcique, tandis que du gaz oxide carbonique se dégage, et que l'arsenic métallique se dépose en a. Mais il arrive souvent, dans cette expérience, que la plus grande partie du sulfide arsénieux se sublime sans se décomposer, lorsque le mélange charbonneux n'était point assez chaud à l'instant où les vapeurs de ce corps le traversaient. C'est pourquoi, quand on ne peut disposer que d'une très-petite quantité de sulfide arsénieux, la méthode de *Berzelius* doit être préférée à celle de *Liebig*, quoiqu'elle soit plus compliquée.

La décomposition du sulfide arsénieux a lieu plus sûrement encore que par la méthode de *Liebig*, quand, après avoir fait sécher ce corps, on le mêle avec de l'oxalate calcique, et qu'on fait rougir le mélange sur une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, dans un tube de verre d'un petit diamètre, scellé à l'une de ses extrémités. A la vérité, il s'échappe quelquefois, dans cette opération, une petite quantité de sulfide arsénieux, mais la plus grande partie est décomposée, et l'arsenic métallique se dépose sur la portion froide du tube de verre. En mêlant le sulfide arsénieux avec un excès d'oxalate calcique et un peu de carbonate ammoniacal, la réduction de l'arsenic s'opère d'une manière plus complète encore. On n'a pas non plus à craindre, dans cette expérience, que la masse soit soulevée par une application brusque de la chaleur, ce qui peut arriver souvent lorsqu'on emploie du tartrate calcique carbonisé.

A l'aide de la méthode suivante, qui a été proposée par *Fischer*, on réussit encore très-bien à mettre en évidence l'arsenic représentant du sulfure de ce métal. On le fait dissoudre dans un excès d'ammoniaque, laquelle ne touche pas au soufre qui peut s'y trouver à l'état de liberté, et on ajoute à la dissolution du nitrate argentique dissous tant qu'il se forme encore un précipité noir de sulfure argentique. On sépare celui-ci par la filtration, on ajoute à la liqueur filtrée un peu de chlorure sodique pour transformer l'arsénite argentique en chlorure argentique qui reste dissous dans l'ammoniaque libre, et on l'évapore ensuite avec précaution jusqu'à siccité. On mêle ensuite avec du charbon en poudre et on fait chauffer dans un tube de la manière indiquée (p. 99), la masse sèche contenant un arséniate et nitrate sodiques, du chlorure argentique et du chlorure sodique excédant. — Les précautions à observer dans cette analyse consistent à dissoudre d'abord le sulfide arsénieux dans une quantité assez grande d'ammoniaque afin que l'arsénite argentique et plus tard le chlorure argentique, puissent s'y dissoudre complètement, et ensuite à ne pas ajouter un excès de nitrate argentique dissous à la dissolution ammoniacale du sulfide arsénieux, une détonation pouvant résulter d'une trop grande quantité de nitrate sodique, lorsqu'on traite finalement la masse sèche à l'aide du charbon en poudre. Le sulfide arsénique, précipité par le gaz sulfide hydrique de dissolutions d'acide arsénique, peut être traité de la même manière, après l'addition du nitrate argentique, il forme de l'arséniate argentique dans la dissolution ammoniacale.

Quand la substance organique empoisonnée par l'acide arsénieux forme, non pas une dissolution claire, mais une liqueur toute trouble, ou quand de petites quantités d'acide arsénieux se trouvent mêlées avec des substances organiques en bouillie ou solides, on procède à l'analyse d'une autre manière. Il faut d'abord examiner s'il n'y a point de l'acide arsénieux non dissous dans le sédiment du liquide ou dans la matière organique en bouillie ou solide. Le peu de solubilité de cet acide dans l'eau fait que, dans la plupart des empoisonnements dont il a été l'instrument, il n'a point été administré sous forme de dissolution, et qu'ordinairement il a été mêlé, sous celle de poudre ou de petits grains, avec la substance empoisonnée. Pour séparer alors mécaniquement de cette dernière l'acide arsénieux qui pourrait n'être pas dissous, on verse sur elle de l'eau froide, avec laquelle on l'agite: de cette manière l'acide arsénieux gagne souvent plus vite le fond du vase que les autres substances. Quelque petits que soient les grains qu'on en trouve, on peut très-facilement y démontrer l'existence de l'arsenic métallique, par la méthode qui a été décrite plus haut (p. 99).

Lorsqu'on ne découvre point ainsi d'acide arsénieux solide, il faut soumettre la masse entière à l'analyse chimique. On suit ordinairement pour cela une méthode que mon père a proposée le premier (*Gehlen's* Journal für Chemie und Physik, T. 11, S. 668).

On coupe la substance organique solide, par exemple, l'estomac entier du sujet empoisonné, en petits morceaux, et on la fait bouillir, ainsi que tout son contenu, dans une capsule de porcelaine, avec une suffisante quantité d'eau, à laquelle on ajoute trois à quatre gros de potasse pure, suivant la quantité de substance organique sur laquelle on opère. Les substances en bouillie, par exemple, celles qu'un sujet empoisonné a rendues par le vomissement, sont traitées de la même manière, quand on n'y a point découvert d'acide arsénieux solide. Après l'ébullition, on exprime le liquide à travers une chausse. On peut encore faire bouillir une seconde fois le résidu avec moitié moins d'eau, et mêler le bouillon avec l'autre, après l'avoir passé. De cette manière, tout l'acide arsénieux se trouve dissous; qu'il ait été caché dans les plis de l'estomac, ou qu'il ait été donné en pou-

dre assez fine pour échapper aux recherches, la potasse qu'on ajoute le dissout aisément. Cet alcali dissout en même temps une grande partie de la substance organique, de sorte que la dissolution a ordinairement une couleur très-foncée. On fait alors chauffer la liqueur, et l'on y verse peu à peu de l'acide nitrique, jusqu'à ce qu'elle soit devenue acide et d'un jaune clair. Après le refroidissement complet, on la filtre, pour la séparer de la graisse qui s'est figée, ensuite on y ajoute assez de carbonate potassique pour la saturer presque, mais non complétement, et on la fait bouillir pendant quelques minutes afin de chasser l'acide carbonique. Lorsqu'on ajoute le carbonate potassique à la dissolution acide, il faut éviter que la liqueur ne passe par dessus les bords du vase. On verse alors de l'eau de chaux en excès dans le liquide clair et légèrement acide; on peut faire bouillir le tout un instant, avant de séparer par la filtration le précipité qui se produit ainsi. Ce précipité est composé d'arsenite calcique et renferme ordinairement en outre du phosphate calcique et un peu de matière organique; quelquefois il contient aussi de l'arsenite potassique. Après l'avoir recueilli sur un filtre, on le lave et on le sèche avec soin, puis on le mêle avec du charbon en poudre qui a été rougi et un peu d'acide borique. Lorsqu'on n'a obtenu qu'une très-petite quantité de précipité, on fait rougir le mélange, comme il a été dit (p. 99), pour mettre en évidence l'arsenic métallique qu'il contient. Quand ce précipité a été obtenu en plus grande abondance, on introduit le mélange dans une petite cornue de verre, à laquelle un petit récipient est adapté, et on le chauffe peu à peu jusqu'au rouge, sur un feu de charbon; il se dépose alors une couche légère d'arsenic métallique à la voûte ou dans la partie postérieure du col de la cornue.

Cette méthode donne toujours un résultat plus certain lorsque la quantité d'acide arsénieux n'était pas trop peu considérable dans la substance empoisonnée. Comme l'arsenite calcique est plus ou moins soluble dans les dissolutions de divers sels (p. 97), on y a, dans ces derniers temps, apporté une modification qui consiste en ce qu'on se contente d'ajouter seulement un peu d'alcali à la liqueur séparée de la graisse par la filtration, de manière qu'elle reste encore assez fortement acide, après quoi on y fait passer un courant de gaz sulfide hydrique. On laisse alors le liquide en repos jusqu'à ce qu'il ait presque entièrement perdu l'odeur du sulfide hydrique, et que le sulfide arsénieux qui a été produit se soit déposé d'une manière complète. Ensuite on réunit ce sulfide sur le plus petit filtre possible, et on le lave. Dès qu'il est bien sec, on le traite comme il a été dit plus haut (p. 101), pour mettre en évidence l'arsenic métallique qu'il contient. Cette modification de la méthode n'est cependant pas applicable dans beaucoup de cas, puisque par le traitement de substances organiques contenant de la graisse et de la viande au moyen de la potasse ou même simplement au moyen de l'acide hydrochlorique ou nitrique, la dissolution acide se charge souvent de substances que le gaz sulfide hydrique précipite en jaune. (p. 100.)

Lorsqu'en suivant la méthode qui a été décrite la première, on n'a point obtenu d'arsenic métallique en traitant avec la poudre de charbon le précipité produit par l'eau de chaux, on peut encore verser un acide dans la liqueur séparée de ce précipité par la filtration, afin de la rendre de nouveau acide, et la traiter ensuite par le gaz sulfide hydrique, pourvu qu'elle ne contienne pas les substances dont il vient d'être question.

On a proposé de traiter les substances organiques empoisonnées par l'acide arsénieux au moyen de l'eau régale ou du chlore gazeux, afin d'obtenir de suite une liqueur qui n'ait point une teinte foncée, et d'éviter l'ébullition avec une dissolution de potasse. Alors l'acide arsénieux se convertit en acide arsénique, qu'il est plus difficile de précipiter que lui par le gaz sulfide hydrique.

20. ACIDES DU CARBONE.

1° Acide carbonique.

L'acide carbonique constitue, à l'état de pureté, un gaz incolore, inodore, qui n'est point combustible, et qui ne peut non plus entretenir ni la combustion d'autres corps ni la respiration. Ce gaz est plus pesant que l'air atmosphérique, propriété qui permet de le transvaser presque comme un liquide d'un vaisseau dans un autre; cependant, à l'instar de tous les gaz, il se mêle assez promptement avec l'air atmosphérique. Il rougit le papier de tournesol bleu et imbibé d'eau, mais la couleur rouge qu'il lui communique disparaît à l'air. L'acide carbonique se dissout dans l'eau, mais quand on laisse la dissolution exposée long-temps à l'air, ou qu'on la fait bouillir, l'acide qu'elle contient se dissipe presque en totalité. La dissolution de l'acide carbonique dans l'eau rougit le papier de tournesol bleu, comme fait l'acide gazeux, et la couleur rouge disparaît également à l'air. L'eau de chaux, l'eau de baryte et l'eau de strontiane y produisent des précipités blancs; cependant, quand on ne met qu'une petite quantité d'eau de chaux dans la dissolution, le précipité disparaît si l'on agite la liqueur, et, lors même que sa quantité est plus considérable, il se dissout dès qu'on ajoute davantage de dissolution d'acide carbonique.

Parmi les sels auxquels l'acide carbonique donne naissance, ceux qui ont pour base un alcali sont solubles dans l'eau, tant à l'état neutre, qu'à celui de sursels. Mais les combinaisons neutres de l'acide carbonique avec des terres et des oxides métalliques proprement dits sont insolubles dans l'eau, c'est ce qui fait que les dissolutions des sels terreux et métalliques sont précipitées par des dissolutions de carbonates

alcalins. Lorsque, dans cette décomposition, l'acide carbonique ne se combine point avec la base, il se dégage en faisant effervescence, et la base se sépare. Ce cas a lieu, par exemple, quand on précipite des sels aluminiques neutres par des carbonates alcalins. Les dissolutions des carbonates alcalins neutres donnent des précipités, non-seulement par les sels terreux, mais même par quelques terres, comme par l'eau de chaux, l'eau de baryte et l'eau de strontiane.

Les carbonates alcalins avec excès d'acide, sont moins solubles dans l'eau que les carbonates neutres des mêmes bases. Les dissolutions des bicarbonates alcalins ne précipitent point celles de quelques terres et oxides métalliques, en petit nombre, où les dissolutions des mêmes carbonates neutres opèrent des précipités. C'est ce qu'on peut voir, en particulier, avec les dissolutions magnésiques (p. 12).

Les dissolutions aqueuses des carbonates sont décomposées par tous les acides solubles dans l'eau, l'acide carbonique se dégage alors avec effervescence. Quand la quantité du carbonate est trop peu considérable, il ne se fait pas d'effervescence parce qu'alors l'acide carbonique mis à nu reste en dissolution dans l'eau. Lors même que le carbonate est plus abondant, ou même en très-grande quantité, les premières gouttes d'acide qu'on verse dans la liqueur ne produisent qu'une faible effervescence, souvent à peine appréciable, ce phénomène tient à ce qu'alors l'acide carbonique mis en liberté se combine avec la portion non encore décomposée du sel, et forme avec elle un surcarbonate. Il faut donc ajouter peu à peu à la dissolution du carbonate assez d'acide pour la décomposer complètement, et de cette manière l'acide carbonique se dégage en donnant lieu à une effervescence, qui elle-même devient peu à peu de plus en plus forte. Lorsqu'au contraire on verse une petite quantité de la dissolution du carbonate dans celle de l'acide, il se manifeste dès le premier instant une vive effervescence.

Tous les carbonates insolubles dans l'eau sur lesquels on verse de l'acide libre, après les avoir réduits en poudre, se décomposent avec dégagement de gaz acide carbonique, et se dissolvent dans l'acide, lorsque leur base forme avec ce dernier une combinaison soluble. Il résulte de là qu'après le dégagement complet de l'acide carbonique, le carbonate insoluble ne peut plus être précipité de la dissolution acide par de l'ammoniaque qu'on y verse, cependant l'ammoniaque peut y produire un précipité quand la base du sel est précipitable par elle des dissolutions de ses sels solubles dans l'eau, mais alors le précipité n'est constitué que par la base seule. Ce caractère distingue tous les précipités produits par les carbonates alcalins, de ceux qui sont déterminés par d'autres sels alcalins dont les acides forment, comme l'acide carbonique, des combinaisons insolubles avec les terres et les oxides métalliques. Lorsqu'on verse une dissolution de carbonate potassique ou sodique dans une dissolution de chlorure barytique et de chlorure calcique, ou dans celle d'autres sels barytiques et calciques solubles, et qu'on dissout dans l'acide hydrochlorique le précipité qui s'est formé, ce dernier ne paraît plus par la sursaturation de la liqueur avec de l'ammoniaque. Mais quand, au lieu du carbonate alcalin, on prend un phosphate alcalin, par exemple, et qu'on fait dissoudre dans l'acide hydrochlorique le précipité déterminé par ce dernier sel, la sursaturation de la liqueur avec de l'ammoniaque reproduit un précipité de phosphate barytique ou calcique.

L'effervescence qui résulte de la décomposition des carbonates n'est point accompagnée d'une odeur bien caractéristique. Lorsqu'on décompose ces sels par l'acide sulfurique affaibli, et qu'on tient au-dessus du vase une baguette de verre qu'on a trempée dans de l'ammoniaque, on n'aperçoit presque pas de nuages blancs. L'acide carbonique qui se dégage diffère par là d'autres acides gazeux que l'acide sulfurique chasse avec effervescence de leurs combinaisons.

Quelques carbonates insolubles ne dégagent point d'acide carbonique, dans certaines circonstances, lorsqu'on les traite par l'acide hydrochlorique ou l'acide nitrique. C'est ce qui arrive surtout aux combinaisons existant dans la nature de l'acide carbonique avec la magnésie et la chaux (spath amer, dolomie), ainsi qu'avec l'oxide ferreux (fer spathique), combinaisons qui, dans le premier instant, ne font pas du tout effervescence lorsqu'on verse dessus de l'acide hydrochlorique concentré, sans les avoir réduites en petits morceaux, mais elles se décomposent avec effervescence quand on les chauffe avec cet acide après les avoir pulvérisées. Le carbonate barytique, celui surtout qu'on rencontre dans la nature, n'éprouve également presque aucune décomposition de la part de l'acide nitrique ordinaire, cependant, dès qu'on étend l'acide d'eau, ce sel s'y dissout avec effervescence.

Les carbonates neutres ayant pour base un alcali fixe ne perdent pas leur acide carbonique par la calcination. Les surcarbonates alcalins fixes ne perdent non plus par là que leur excès d'acide carbonique, et se convertissent en carbonates. La calcination ne décompose également point les carbonates barytique et strontianique. Le carbonate calcique, soumis à une très-forte calcination, dans un petit creuset en platine, sur une lampe à esprit de vin à double courant d'air, ne perd qu'une petite partie de son acide carbonique, mais cet acide peut être entièrement dégagé par une chaleur plus intense, ou en faisant passer des vapeurs d'eau sur le sel rouge. Les autres carbonates abandonnent tout leur acide carbonique quand on les calcine, et ils le perdent même à une température qui n'est pas très-élevée. Les acides ou les oxides ajoutant

comme acides qui sont insolubles dans l'eau, tels que l'acide silicique, l'acide titanique, l'acide tantalique, l'oxide stannique, etc., et qui, par conséquent, ne peuvent point dégager l'acide carbonique des dissolutions des carbonates, le chassent des carbonates alcalins quand on les fait fondre avec ces sels.

Les carbonates alcalins qu'on calcine fortement, après les avoir mêlés avec du charbon en poudre, perdent leur acide carbonique, qui est converti par le charbon en oxide carbonique, lequel s'échappe sous forme gazeuse.

Les carbonates neutres solubles dans l'eau colorent fortement en bleu le papier de tournesol rouge. Les dissolutions des surcarbonates produisent aussi le même effet, mais à un degré moins prononcé.

—

Les carbonates sont très-faciles à distinguer des autres sels par le dégagement de gaz acide carbonique inodore que, solubles ou non dans l'eau, ils produisent avec effervescence quand on les traite par des acides solubles.

—

2°. Acide oxalique.

L'acide oxalique forme des cristaux qui, exposés à l'air chaud, perdent une partie de leur eau de cristallisation et tombent en poudre. Il est soluble dans l'eau, ses cristaux pétillent quelquefois en s'y dissolvant. La dissolution est très-acide. Lorsqu'on chauffe l'acide cristallisé, une partie se volatilise sans avoir éprouvé de décomposition, et se rassemble en un sublimé cristallin, tandis qu'une autre est convertie en gaz acide carbonique, en gaz oxide carbonique et en acide formique.

L'acide oxalique ne forme des sels solubles dans l'eau qu'avec les alcalis et un petit nombre d'oxides métalliques, tels que l'oxide stannique, l'oxide chromique, l'alumine, l'oxide ferrique, etc. Les oxalates alcalins sont plus solubles que les suroxalates. Les combinaisons de l'acide oxalique avec la plupart des terres et des oxides métalliques sont tout-à-fait insolubles ou fort peu solubles. Cependant elles se dissolvent toutes dans les acides libres, quoiqu'on soit souvent obligé d'employer une assez grande quantité de ces derniers pour opérer leur dissolution.

L'oxalate calcique est, de tous ces sels, le plus insoluble dans l'eau. Aussi peut-on découvrir les moindres traces d'acide oxalique dans une dissolution neutre, en y versant un peu d'une dissolution de *chlorure calcique* ou d'un autre sel calcique neutre. Il se produit alors un précipité blanc qui, lorsque l'acide oxalique est peu abondant, ne se sépare qu'après un assez long espace de temps ou avec le secours de la chaleur. Ce précipité, quoique soluble dans les acides hydrochlorique et nitrique, ne se dissout cependant point dans de petites quantités de ces acides. L'oxalate calcique est moins soluble encore (p. 10) dans l'acide oxalique, l'acide acétique et d'autres acides organiques, ce qui fait qu'une dissolution d'acide oxalique ou de bioxalate potassique suffit déjà pour déterminer un précipité dans les sels calciques neutres. Mais ce qui caractérise le mieux la manière dont l'acide oxalique se comporte à l'égard de la chaux, c'est qu'un précipité blanc d'oxalate calcique est produit même dans la dissolution du sulfate calcique, qui est très-peu soluble, non-seulement par la dissolution d'un oxalate neutre, mais encore par celles des suroxalates, et même par celle de l'acide oxalique. C'est à ce caractère surtout qu'on distingue l'acide oxalique de tous les autres acides qui forment des sels peu solubles ou insolubles avec la chaux, puisqu'il n'existe point d'autre acide qui produise un précipité dans les dissolutions de sulfate calcique, au moins aussi promptement. Il n'y a que la dissolution de l'acide racémique qui, dans des circonstances semblables, donne avec une dissolution de sulfate calcique un précipité de racémate calcique, lequel n'apparaît cependant que beaucoup plus tard (ordinairement après 12 à 24 heures seulement), et affecte une forme plus cristalline. Le précipité opéré dans une dissolution d'acide racémique par le sulfate calcique dissous, apparaît déjà dans l'espace d'une demi-heure, lorsque les dissolutions sont concentrées.

Les dissolutions des oxalates alcalins, de même que celles des suroxalates et celle aussi de l'acide oxalique libre, déterminent, dans les dissolutions neutres et même dans les dissolutions acides d'un très-grand nombre de sels ayant pour base une terre ou un oxide métallique, des précipités dont il a été parlé lorsque nous avons traité de la manière dont chaque base se comporte avec les réactifs.

La dissolution de l'acide oxalique libre et les dissolutions de tous les oxalates dans un acide libre, par exemple dans l'acide hydrochlorique, réduisent plus facilement que les acides organiques une dissolution de *chlorure aurique* avec laquelle on les fait bouillir. Lorsque le chlorure aurique existe en grande quantité dans la dissolution, le gaz acide carbonique produit par la décomposition de l'acide oxalique se dégage avec effervescence pendant l'ébullition (p. 49).

Si l'on verse une dissolution concentrée d'acide oxalique sur du *suroxide de manganèse* pulvérisé, du *suroxide plombeux* ou du *suroxide plombique*, du gaz acide carbonique ne tarde pas à se dégager avec effervescence. Le même effet a lieu quand ce sont des dissolutions de suroxalates qu'on verse sur les suroxides, mais les dissolutions des oxalates neutres ne le produisent qu'après qu'on a ajouté un peu d'acide hydrochlorique à la liqueur.

Lorsqu'on fait chauffer modérément de l'acide oxalique cristallisé ou des oxalates avec de l'acide *sulfurique* concentré, et que, s'il s'agit d'oxalates, on emploie un peu plus d'acide sulfurique

qu'il n'en faut pour saturer la base, un dégagement rapide de gaz acide carbonique et de gaz oxide carbonique a lieu avec effervescence. Quand l'expérience se fait dans un tube de verre scellé à l'une de ses extrémités, le gaz qui se dégage brûle avec une flamme bleue, à l'orifice du tube, dès qu'on y met le feu. Si l'on recueille ce gaz sur l'eau dans un tube de verre scellé à l'un de ses bouts, et qu'on l'y agite avec un peu d'eau et de potasse pure, la moitié se trouve absorbée, le reste consiste en gaz oxide carbonique, qui, lorsqu'on y met le feu, brûle avec une flamme bleue plus vivement qu'il ne le faisait avant d'avoir été débarrassé du gaz acide carbonique. Si, au lieu d'une dissolution de potasse, c'est avec de l'eau de chaux qu'on agite le gaz développé, cette liqueur se trouble beaucoup. Le liquide qui reste après qu'on a fait chauffer l'acide oxalique ou l'oxalate avec de l'acide sulfurique concentré, n'est point coloré; si cependant il a pris une teinte noire ou brune, on doit conclure de là que l'acide oxalique ou l'oxalate n'était point pur, mais contenait une matière organique. Lorsque cette dernière est abondante, on remarque aussi une odeur d'acide sulfureux, après avoir chauffé pendant long-temps l'acide oxalique ou l'oxalate avec l'acide sulfurique. Quand, au lieu d'employer l'acide sulfurique concentré ordinaire pour faire cette expérience, on prend de l'acide sulfurique fumant, alors le dégagement de gaz acide carbonique et de gaz oxide carbonique s'opère même à froid, si l'oxalate est sec, ou si l'acide oxalique a perdu par l'efflorescence une partie de son eau de cristallisation.

Tous les oxalates se décomposent, mais diversement, lorsqu'on les fait rougir. Les oxalates neutres des alcalis fixes, les oxalates barytique, strontianique et calcique se convertissent en carbonates neutres, avec dégagement de gaz oxide carbonique. Si la calcination a lieu dans une petite cornue, et qu'on mette le feu au gaz qui se dégage, il brûle avec une flamme bleue. Le carbonate qui reste pour résidu devrait être blanc; mais il a toujours une couleur grisâtre, même lorsque l'oxalate était aussi pur que possible: cette coloration tient ou à ce qu'on ne peut purifier parfaitement l'oxalate, ou peut-être à ce qu'en se dégageant, une petite portion de gaz oxide carbonique perd une partie de son carbone. Lorsqu'on fait rougir des oxalates alcalins impurs, comme, par exemple, le sel d'oseille existant dans le commerce, le résidu est souvent noir. Si la calcination s'exécute à une très-forte chaleur, le carbonate calcique restant abandonne une partie de son acide carbonique.

Les suroxalates alcalins que l'on fait rougir se convertissent en carbonates neutres, tandis qu'il se dégage un mélange d'une grande quantité de gaz oxide carbonique avec une petite quantité de gaz acide carbonique.

Outre l'eau, l'ammoniaque, le carbonate ammoniacal, l'oxide carbonique et le gaz cyanogène, l'oxalate d'ammoniaque, soumis à l'action de la chaleur, donne un corps particulier, l'oxamide, lequel est volatil et peu soluble dans l'eau.

Les combinaisons de l'acide oxalique avec les bases qui ne sont pas susceptibles de s'unir à l'acide carbonique, ou dont les carbonates perdent très-facilement leur acide carbonique par la calcination, éprouvent, quand on les fait rougir, une décomposition dont le résultat est que les bases restent seules, pendant qu'il se dégage des volumes égaux de gaz oxide et de gaz acide carboniques. Ici se rangent les oxalates magnésique, aluminique, manganeux, chromique, titanique, etc.

Les combinaisons de l'acide oxalique avec des oxides métalliques réductibles par l'oxide carbonique subissent, quand on les calcine, une décomposition qui a pour effet de mettre le métal en évidence à l'état de régule, et de dégager de l'acide carbonique seulement. C'est ce qui arrive aux oxalates ferreux, ferrique, niccolique, cobaltique, cuivrique, etc. On prétend que les oxalates plombique et zincique se convertissent en sous-oxides, lorsqu'on les fait rougir dans une cornue.

—

L'acide oxalique et les oxalates se distinguent tellement, sous forme solide, par la manière dont ils se comportent avec l'acide sulfurique, et, dans leurs dissolutions, par les réactions qu'ils exercent avec une dissolution de sulfate calcique, qu'on ne saurait les confondre avec d'autres substances.

—

L'oxigène et le carbone produisent, en se combinant avec l'hydrogène, une longue série d'acides, qu'on a coutume d'appeler organiques. Ces acides forment, avec les bases, des sels qui diffèrent de tous les autres sels à acides inorganiques, parce que, quand on les distille dans une petite cornue, ils donnent les mêmes produits que d'autres substances organiques, et laissent un résidu qui contient beaucoup de carbone libre, auquel il doit une couleur noire. Je sortirais des bornes de ce Manuel en insistant sur les caractères à l'aide desquels on distingue ces acides organiques les uns des autres.

Le carbone et l'oxigène combinés avec l'hydrogène et le nitrogène forment également une série d'acides, qu'on trouve de préférence dans les substances animales, comme par exemple, l'acide urique et l'acide hippurique. Quelquefois l'hydrogène manque dans plusieurs de ces acides. Dans quelques-uns de ces acides, le nitrogène et le carbone se trouvent dans le même rapport que dans le cyanogène. A cette classe appartiennent les trois suivans.

1° L'*acide fulminique*. Il n'a point encore été obtenu à l'état de liberté, mais seulement en combinaison avec des bases. Il produit avec celles-ci des sels qui se décomposent, quand on élève la température, avec une explosion très-

violente et ordinairement fort dangereuse. Quelques-uns d'entre eux, mais particulièrement le fulminate argentique (argent fulminant de *Brugnatelli*), et le fulminate mercureux, mercure fulminant de *Howard*, détonent pour peu qu'on y touche seulement avec un corps dur.

Ceux qui contiennent un oxide métallique proprement dit, forment, avec les fulminates alcalins et ceux des terres alcalines, des sels doubles, qui sont peu solubles dans l'eau. Ils détonent aussi, et ordinairement avec violence, lorsqu'on les chauffe, ce qui n'arrive cependant pas à quelques-uns d'entre eux, et, quand on les décompose par l'acide nitrique, ils donnent des cyanurés peu solubles.

2° L'acide *cyanique* n'a pas encore été obtenu à l'état anhydre, mais bien en combinaison avec l'eau et avec des bases. Ces dernières ne sont point décomposées à une chaleur rouge hors du contact de l'air, c'est pourquoi le sel potassique se prépare, suivant *Woehler*, en faisant rougir faiblement du cyanure ferroso-potassique avec du suroxide manganique, épuisant la masse calcinée par l'ébullition avec de l'alcool aqueux et laissant refroidir la liqueur pour en retirer le sel par voie de cristallisation. Lorsqu'on ajoute un acide aux dissolutions des cyanates, l'eau décompose l'acide cyanique en bicarbonate ammoniacal, dont l'acide carbonique se dégage à l'état gazeux, si l'on a employé un excès d'acide. La dissolution purement aqueuse des cyanates alcalins se convertit également à la longue en bicarbonate alcalin avec dégagement d'ammoniaque. Les dissolutions des cyanates alcalins donnent, avec les dissolutions argentiques et plombiques neutres, des précipités blancs, qui ne sont cependant pas tout-à-fait insolubles dans l'eau; le précipité qu'elles produisent dans les dissolutions plombiques devient avec le temps cristallin. Le cyanate argentique se décompose, même à l'abri du contact de l'air, en prenant feu et produisant un bruit qui n'est, à la vérité, pas très-fort. La combinaison de l'acide cyanique avec l'ammoniaque peut se dissoudre sans décomposition dans l'eau froide, on peut y découvrir l'acide cyanique ainsi que l'ammoniaque de la manière connue au moyen de la potasse (p. 0). Mais lorsqu'on fait évaporer la dissolution, le cyanate ammoniacal se convertit, d'après *Woehler*, sans qu'il se sépare quelque chose, en cette substance qu'on nomme urée et qui se trouve dans l'urine. Alors on n'y peut plus reconnaître la présence de l'ammoniaque au moyen de la potasse à froid, on ne peut pas plus y découvrir l'existence de l'acide cyanique.

L'acide cyanique aqueux, tel qu'on l'obtient par la calcination de l'acide cyanurique, est un liquide incolore, fluide, volatil, d'une odeur pénétrante et excitant le larmoiement. Mis sur la peau, il y fait naître sur-le-champ une ampoule blanche, en occasionnant des douleurs violentes. Sa vapeur n'est pas inflammable et rougit le papier de tournesol. Il est peu stable et ne peut se recueillir que dans un verre entouré d'un mélange frigorifique. A la température ordinaire de l'air il se trouble, entre en ébullition, s'échauffe beaucoup spontanément, et des explosions violentes se succèdent dans la masse devenue pulpeuse. L'acide se transforme en une substance blanche, sèche, solide et inodore, sans éprouver par là, d'après *Liebig* et *Woehler*, de changement dans sa composition quantitative. Cette substance est l'acide cyamélique insoluble. A une température plus basse la transformation dont il s'agit s'opère plus lentement et sans explosions. Lorsqu'on fait passer dans de l'eau la vapeur de l'acide cyanique liquide, celle-ci en est absorbée; l'eau s'échauffe, il se produit de l'acide carbonique et de l'ammoniaque ainsi que de l'urée et un peu d'acide cyamélique insoluble, et la liqueur réagit à la manière des alcalis.

3° L'acide *cyanurique* forme des cristaux. On l'obtient dans cet état, suivant *Liebig* et *Woehler*, en décomposant l'urée par la chaleur, dissolvant le résidu dans l'acide sulfurique bouillant, y versant goutte à goutte de l'acide nitrique jusqu'à ce que la liqueur soit devenue incolore, et la mêlant avec de l'eau après le refroidissement. L'acide se sépare alors sous forme d'une poudre cristalline, qu'on fait dissoudre dans l'eau bouillante, et qui donne des cristaux d'une blancheur éblouissante, lorsqu'après avoir évaporé un peu la dissolution au moyen d'une douce chaleur on la laisse refroidir. L'acide est peu soluble dans l'eau froide, la dissolution donne par conséquent à peine une saveur aigre, mais elle rougit le papier de tournesol. A chaud, les acides nitrique, hydrochlorique et sulfurique le dissolvent sans le décomposer. Les cristaux de l'acide contiennent de l'eau de cristallisation, qu'ils perdent par le contact de l'air, en tombant en une poudre blanche. Les sels que cet acide donne avec les bases n'ont pas encore été convenablement examinés. Il paraît former des sels acides outre les sels neutres.

En faisant chauffer l'acide cyanurique, dépouillé de son eau de cristallisation, jusqu'au rouge naissant dans une petite cornue munie d'une récipient entouré d'un mélange réfrigérant, il se transforme, suivant *Liebig* et *Woehler*, en acide cyanique aqueux, et celui-ci passe de nouveau à l'état d'acide cyamélique insoluble, sans que ces corps éprouvent par là quelque changement dans leur composition. L'acide cyamélique insoluble, en se dissolvant dans la potasse, produit le même sel que l'acide cyanurique. Par la calcination, il donne de nouveau, comme ce dernier, de l'acide cyanique hydraté et volatil.

D. HYDRACIDES.

1. ACIDE HYDROCHLORIQUE.

L'acide hydrochlorique pur est un gaz incolore, qu'on ne peut obtenir à l'état liquide que

par le moyen d'une forte pression et d'un froid considérable. Le gaz chloride hydrique a une saveur acide suffocante, se répand en fumée dans l'air, et n'est point combustible. Il se dissout dans l'eau en très-grande quantité et avec violence. La dissolution saturée, qui forme l'acide hydrochlorique volatil concentré, est incolore; quelquefois cependant elle a une teinte jaune, qui est due à des substances organiques, et plus rarement à du chlorure ferrique. Elle fume à l'air, mais elle perd cette propriété lorsqu'on l'étend d'eau. L'acide hydrochlorique a une saveur acide très-forte et corrosive. L'ébullition lui fait perdre la plus grande partie de son gaz chloride hydrique, et lui en enlève d'autant plus qu'il est plus concentré. L'acide hydrochlorique très-étendu ne perd point de gaz chloride hydrique par l'ébullition, qui, loin de l'en dépouiller, peut au contraire le concentrer jusqu'à un certain degré. Mais, même lorsque cet acide est fort étendu, il donne naissance à des vapeurs blanches, dès qu'on tient au-dessus de sa surface une baguette de verre qui a été trempée dans de l'ammoniaque.

L'*acide nitrique* décompose l'acide hydrochlorique, en lui enlevant son hydrogène. La décomposition s'opère mieux à chaud qu'à froid. Le mélange d'acide hydrochlorique et d'acide nitrique, qu'on appelle ordinairement eau régale, contient donc du chlore libre, auquel il est redevable de sa couleur jaune. C'est aussi la présence du chlore qui donne à l'eau régale la faculté de dissoudre l'or et le platine, tandis que les acides hydrochlorique et nitrique seuls n'attaquent point ces métaux. On reconnaît donc l'acide hydrochlorique à la propriété dont il jouit de dissoudre l'or, après une addition d'acide nitrique, de même que l'acide nitrique se reconnaît aussi à cette propriété, que lui fait acquérir son mélange avec de l'acide hydrochlorique (p. 63).

L'*acide sulfurique* ne décompose pas l'acide hydrochlorique, même concentré.

Si l'on traite l'acide hydrochlorique par du *suroxide de manganèse*, du *suroxide plombeux* ou du *suroxide plombique*, il se dégage, surtout quand on chauffe le mélange, du chlore gazeux, qu'on reconnaît tout de suite à sa couleur et à son odeur.

L'acide hydrochlorique forme, avec les oxides métalliques, des *chlorures métalliques*, que quelques chimistes regardent comme des hydrochlorates, quand ils sont dissous dans l'eau. En effet, les métaux dont les oxides jouent le rôle de base offrent presque toujours, dans leurs combinaisons avec le chlore, les mêmes propriétés que celles qui caractérisent les combinaisons de leurs oxides avec des oxacides, tant à l'état sec qu'à celui de dissolution aqueuse. C'est pourquoi, dans la première section de cette partie, consacrée à faire connaître la manière dont les bases et leurs sels se comportent avec les réactifs, il a toujours été parlé aussi de chlorures métalliques, quoiqu'il ne fût question, à proprement parler, que d'oxisels.

Il n'y a que les chlorures des métaux dont les oxides jouent le rôle d'acides, et non celui de bases, qui possèdent d'autres propriétés. Ceux-là forment ordinairement, à l'état de pureté, des liquides volatils, et on en compte très-peu qui soient solides ou gazeux. Ils se dissolvent dans l'eau, en se décomposant d'une manière bien manifeste et dégageant beaucoup de chaleur; toujours alors il se forme de l'acide hydrochlorique et dans la plupart des cas il se produit un oxide, jouant le rôle d'acide, du corps qui était combiné avec le chlore; il n'y a que quelques circonstances où une partie de ce dernier corps reste sans se dissoudre. Mais la décomposition par l'eau du chlorure volatil ne s'effectue jamais d'une manière telle, qu'indépendamment de l'acide hydrochlorique formé, il y ait aussi du chlore mis en liberté. Le chlorure de sélénium et le chlorure de soufre sont les seuls qui éprouvent, de la part de l'eau, une décomposition telle qu'une partie du sélénium et du soufre soit mise à nu. Parmi ces combinaisons se rangent le chlorure zincique, le chlorure aluminique, le chlorure glucique, le chlorure titanique, le chlorure antimonieux et le chlorure antimonique, le chlorure tungstique et le chloride tungstique, le chlorure molybdique et le chloride molybdique, le chloride chromique, le chlorure d'arsenic et le chloride arsénieux, le chloride sélénique et le chloride sélénieux, le chloride phosphorique et le chloride phosphoreux, le chloride silicique, le chloride borique, et le chlorure sulfurique. Dans le nombre de ces composés, le chlorure aluminique, le chlorure glucique, le chlorure antimonique, le chlorure tungstique et le chloride tungstique, le chlorure molybdique et le chloride molybdique, le chloride arsénieux, le chloride sélénique, et le chloride phosphorique sont solides à la température ordinaire de l'air; le chloride borique seul est gazeux, les autres sont liquides à la température ordinaire, et plusieurs d'entre eux sont extrêmement volatils.

Les dissolutions des chlorures dans l'eau se comportent, avec les réactifs, à peu près de la même manière que l'acide hydrochlorique libre.

Une dissolution de nitrate argentique ou d'un autre sel argentique soluble produit, dans ces dissolutions, un précipité blanc de chlorure argentique qui, en grandes masses, a un aspect caséeux, et qui, par l'action de la lumière, devient violet foncé à la surface. Ce précipité est insoluble dans l'acide nitrique étendu, mais l'ammoniaque le dissout aisément, et les acides qu'on verse dans cette dissolution l'en précipitent de nouveau. Une assez grande quantité d'acide hydrochlorique très-concentré le dissout à l'aide de la chaleur, mais il se sépare complétement de l'acide, par l'addition de l'eau. Les chlorures métalliques solubles, de même que l'acide

hydrochlorique libre, peuvent être aisément reconnus à ce précipité : car presque tous les précipités que les dissolutions argentiques déterminent dans les dissolutions d'autres sels sont solubles dans l'acide nitrique étendu, à l'exception du bromate, du bromure et de l'iodure argentiques, qui, de même que le chlorure argentique, ne se dissolvent pas dans ce réactif. Le chlorure argentique peut être distingué du bromate argentique par les moyens qui ont été indiqués précédemment (p. 70), ceux qui servent à le distinguer du bromure et de l'iodure argentiques seront exposés plus loin.

Les seuls précipités qui se forment encore dans les dissolutions des chlorures métalliques et de l'acide hydrochlorique sont ceux qui doivent naissance à l'élément acide, et non à l'élément basique, comme ceux que déterminent les *dissolutions mercureuses*, et, quand les solutions de chlorures ne sont pas trop étendues, les *dissolutions plombiques* : car, à l'exception des chlorures argentique, mercureux, plombique et cuivreux, tous les autres chlorures métalliques sont assez solubles dans l'eau. Cependant plusieurs chlorures métalliques forment avec des oxides des combinaisons insolubles dans l'eau. Ces combinaisons sont ordinairement dissoutes par les acides, et l'on reconnaît ensuite la présence du chlorure métallique dans la dissolution, en y versant une dissolution de nitrate argentique. On peut se servir d'acide nitrique étendu pour dissoudre la combinaison : cependant il faut alors, si chose est praticable, opérer la dissolution à froid.

Quand on verse de l'*acide sulfurique* concentré sur les chlorures métalliques à l'état solide, et qu'on chauffe le mélange, la plupart d'entre eux dégagent du gaz acide hydrochlorique avec effervescence. Les moindres quantités de ce gaz dégagé donnent naissance à des vapeurs blanches lorsqu'on tient au-dessus du vase une baguette de verre trempée dans l'ammoniaque. Si l'expérience a lieu dans un tube de verre blanc scellé à l'une de ses extrémités, on reconnaît que le gaz qui se dégage est incolore. Il n'y a que très-peu de chlorures métalliques qui ne se décomposent point de cette manière quand on les chauffe avec de l'acide sulfurique. Dans ce nombre se rangent principalement le chlorure mercureux et le chlorure stannique. Le chlorure mercurique se dissout dans l'acide sulfurique chaud sans se décomposer, et cristallise au sein de la liqueur lorsqu'elle se refroidit. Le chlorure mercureux est converti par l'acide sulfurique chaud en chlorure et en sulfate mercuriques, avec dégagement d'acide sulfureux. Le chlorure stanneux désoxide l'acide sulfurique.

Les dissolutions concentrées d'autres acides peu volatils ou fixes agissent de la même manière que l'acide sulfurique.

Lorsqu'on mêle des chlorures métalliques avec du *suroxide* de manganèse, du *suroxide plombeux* ou du *suroxide plombique*, qu'on verse de l'*acide sulfurique* concentré sur le mélange, et qu'on le fait chauffer, il se dégage du gaz chlore, reconnaissable à son odeur caractéristique et à sa couleur. Quand ce gaz se dégage en abondance, il décolore aussi le papier de tournesol humecté.

Plusieurs chlorures métalliques, mais cependant pas tous, se décomposent quand on les fait bouillir long-temps avec un excès d'*acide nitrique*. Du chlore se dégage pendant l'opération, et si l'on évapore ensuite l'acide libre, il reste un nitrate.

La plupart des combinaisons du chlore avec les métaux dont les oxides jouent le rôle de bases, ne se décomposent point quand on les fait rougir au feu en les garantissant du contact de l'air. Mais un très-grand nombre d'entre elles subissent, lorsqu'on les fait rougir à l'air, une décomposition partielle, qui est ordinairement déterminée par l'humidité atmosphérique; dans ce cas, il se forme de l'oxide, et il se dégage de l'acide hydrochlorique; le résidu est alors plus ou moins insoluble dans l'eau. Les chlorures des métaux alcalinables, de même que les chlorures barytique, strontianique et calcique n'éprouvent pas ce changement, mais les premiers subissent bien plus facilement une volatilisation partielle quand on les chauffe au contact de l'air, que quand on les chauffe dans des vaisseaux clos.

Les chlorures métalliques, tant solubles qu'insolubles, se reconnaissent au chalumeau de la manière suivante, d'après *Berzélius*. On en prend une petite quantité, qu'on joint à un bouton fondu d'oxide cuivrique et de sel de phosphore, après quoi on dirige la flamme sur le tout : le bouton s'entoure alors d'une belle flamme bleue. (*Berzélius*, sur l'emploi du chalumeau, pag. 150.) Il faut choisir pour cette expérience un sel de phosphore qui soit exempt de chlorure sodique ou de tout autre chlorure.

—

L'acide hydrochlorique libre et les chlorures métalliques solubles produisent avec la dissolution de nitrate argentique une réaction tellement particulière, qu'on ne saurait les confondre avec les autres substances dont il a été question précédemment. Les chlorures métalliques insolubles se reconnaissent très-facilement pour tels au chalumeau.

3. ACIDE HYDROBROMIQUE.

L'acide hydrobromique pur est un gaz qui a beaucoup de ressemblance avec le gaz chloride hydrique. Le gaz bromide hydrique répand à l'air des vapeurs blanches, qui sont plus épaisses que celles auxquelles le gaz chloride hydrique donne naissance. Il est décomposé par le gaz chlore, qui lui enlève son hydrogène, et met en liberté le brome; celui-ci se montre alors

sous la forme de vapeurs rougeâtres, ou, s'il est en quantité plus considérable, se précipite en gouttelettes de la même couleur. Le gaz bromide hydrique est extrêmement soluble dans l'eau. La dissolution est incolore et, soit concentrée, soit étendue, elle ressemble à l'acide hydrochlorique liquide concentré et étendu. Cependant lorsque le gaz bromide hydrique contient du brome libre, l'acide liquide a une couleur rougeâtre très-foncée.

La dissolution concentrée de gaz bromide hydrique dans l'eau dégage du gaz bromide hydrique quand on la fait bouillir. Cet effet n'a point lieu lorsqu'on opère sur une dissolution étendue. L'acide hydrobromique chargé de brome perd, par l'ébullition, son brome, ainsi qu'une partie du gaz bromide hydrique, et il reste un acide étendu sans couleur.

Une dissolution de *chlore* dans l'eau, ou un courant de gaz chlore, colore l'acide hydrobromique liquide en rouge, parce que du brome se trouve mis en liberté. L'*acide nitrique* n'agit point rapidement sur l'acide hydrobromique; mais quand on fait chauffer le mélange, il y a également du brome mis à nu, et l'on obtient ainsi un liquide semblable à l'eau régale. L'acide *sulfurique* peut également, lorsqu'il agit sur de l'acide hydrobromique amené à un certain degré de concentration, lui enlever l'hydrogène, ce qui s'accompagne d'un dégagement d'acide sulfureux. Le *suroxide de manganèse* et les *suroxides plombeux et plombique* dégagent aussi du brome gazeux de l'acide hydrobromique, quand on les fait chauffer avec ce dernier.

L'acide hydrobromique forme avec les *oxides* métalliques des *bromures métalliques*, qui ressemblent sous bien des rapports aux chlorures métalliques. Les combinaisons du brome avec les métaux dont les oxides constituent des acides puissans, sont volatiles, mais toujours moins que les chlorures correspondans, auxquels elles ressemblent quant à leur manière de se comporter avec l'eau.

Les dissolutions des bromures métalliques solubles dans l'eau se reconnaissent par les réactifs aux mêmes caractères que l'acide hydrobromique libre.

Une dissolution de *nitrate argentique* produit dans ces dissolutions un précipité blanc de bromure argentique, qui est insoluble dans l'acide nitrique étendu, mais qui se dissout dans l'ammoniaque, quoiqu'il y soit moins soluble que le précipité blanc de chlorure argentique. Il se distingue aussi de ce dernier par sa faible teinte de jaunâtre, qui disparaît aussitôt qu'on verse dessus de l'acide hydrochlorique. Si l'on ajoute encore un peu de chlorure calcique, la liqueur prend, à raison du brome qui devient libre, une couleur jaunâtre ou rougeâtre, suivant que la quantité du bromure argentique était plus ou moins considérable.

Une dissolution de *nitrate mercureux* produit, dans les dissolutions de bromures *métalliques* et dans l'acide hydrobromique, un précipité blanc tirant sur le jaunâtre, de bromure argentique.

Les *dissolutions plombiques* y déterminent un précipité blanc de bromure plombique, qui ne se dissout pas même dans une grande quantité d'eau, caractère auquel on le distingue du chlorure plombique.

Lorsqu'on verse de l'*acide nitrique* dans les dissolutions de bromures métalliques, et qu'on fait ensuite chauffer le tout, il se dégage des vapeurs d'un jaune-rouge, qui sont dues à du brome gazeux. Si la dissolution des bromures métalliques était incolore, elle acquiert par là une teinte de jaune-rouge, ou, si elle est étendue, elle en prend seulement une jaune. Lorsqu'on ne fait point chauffer le mélange, la dissolution du bromure métallique n'éprouve aucun changement sensible de la part de l'acide nitrique.

Quand on fait passer du *gaz chlore* dans une dissolution incolore d'un bromure métallique, celle-ci prend également une couleur jaune-rouge ou jaune, à cause du brome qui se trouve mis en liberté. Le chlorure calcique produit le même effet, quand on le verse dans une dissolution de bromure métallique qui a été rendue acide par l'addition d'un acide quelconque.

Si l'on verse une *dissolution d'amidon* dans des dissolutions incolores de bromures métalliques auxquelles on a ajouté de l'acide nitrique, la liqueur devient brune. Mais cette coloration est peu caractéristique, on ne se sert proprement de l'amidon que pour distinguer les bromures des iodures métalliques, et non pour reconnaître l'existence des premiers dans des dissolutions.

Lorsqu'on met les bromures métalliques à l'état solide dans un tube de verre blanc scellé à l'une de ses extrémités, qu'on verse dessus de l'*acide sulfurique* concentré, et qu'on fait chauffer le tout, il se dégage du brome qui, sous forme gazeuse, remplit la partie la moins chauffée du tube, et que sa couleur jaune, semblable à celle de l'acide nitreux, fait reconnaître très-aisément au jour, moins bien à la lumière artificielle. En même temps, il se forme aussi de l'acide sulfureux et de l'acide hydrobromique. Quelques bromures métalliques, par exemple le bromure mercurique, ne sont point décomposés par l'acide sulfurique.

Les bromures métalliques paraissent se comporter, quand on les chauffe, de même que les chlorures métalliques.

Au *chalumeau*, un bromure métallique joint à une boule de sel de phosphore qui tient de l'oxide cuivrique en dissolution, donne une couleur bleue à la flamme, ainsi que le font en pareille circonstance les chlorures métalliques; seulement la teinte de la flamme produite par les bromures tire davantage sur le verdâtre. (*Berzélius*, sur l'emploi du chalumeau).

—

L'acide hydrobromique et les bromures métalliques se reconnaissent, dans les dissolutions, aux précipités que font naître dans celles-ci les dissolutions de nitrate argentique et de nitrate mercureux. Le bromure argentique diffère de tous les précipités que le nitrate argentique détermine dans les dissolutions des substances dont il a été parlé jusqu'ici, par son insolubilité dans l'acide nitrique étendu ; cependant il faut excepter sous ce rapport le chlorure et le bromate argentiques. La manière dont on distingue le chlorure argentique du bromure argentique a été indiquée plus haut (p. 110). Le bromure argentique diffère du bromate par sa teinte jaunâtre et parce que ce dernier, comme en général les bromates, donne du gaz oxigène quand on le fait rougir. On reconnaît la présence du brome dans les bromures métalliques insolubles dans l'eau, en suivant la marche qui a été tracée (p. 110) pour le bromure argentique.

3. ACIDE HYDRIODIQUE.

L'acide hydriodique pur est gazeux. Le gaz iodide hydrique ressemble aux gaz chloride et bromide hydriques. Cependant il est plus aisément décomposé qu'eux par les substances qui se combinent avec l'hydrogène. Il se décompose également avec plus de facilité que ces deux gaz quand on le traite par plusieurs métaux, qui se combinent avec l'iode, en dégageant du gaz hydrogène, comme est par exemple le mercure.

Le gaz iodide hydrique se dissout dans l'eau avec une facilité extraordinaire. La dissolution est incolore, et ressemble aux acides hydrochlorique et hydrobromique liquides. Quand on la fait bouillir, elle dégage du gaz iodide hydrique et s'affaiblit. Exposée à l'air, elle se colore d'abord en jaune, puis peu à peu en brun foncé, l'hydrogène étant oxidé par l'air, et l'iode, qui se trouve ainsi mis à nu, étant dissous par l'acide non encore décomposé.

Le chlore, l'acide nitrique, l'acide sulfurique et les suroxides métalliques font subir à l'acide hydriodique liquide des changements semblables à ceux qu'ils déterminent dans les dissolutions des iodures métalliques, et dont il sera parlé plus loin.

L'acide hydriodique forme avec les oxides métalliques des *iodures métalliques*. Ces combinaisons ressemblent, sous certains rapports, aux chlorures et aux bromures métalliques. Cependant la plupart des iodures métalliques diffèrent de ces derniers par leur insolubilité dans l'eau. Il n'y a que les combinaisons de l'iode avec les métaux des alcalis, ceux des terres et quelques autres métaux, qui se dissolvent dans l'eau. Les iodures métalliques insolubles dans l'eau ont souvent une couleur qui les caractérise, c'est pourquoi on emploie la dissolution d'iodure potassique comme réactif pour les dissolutions de certains oxides métalliques. Aussi a-t-il déjà été question de la manière dont la dissolution d'iodure potassique se comporte avec ces oxides. Cependant l'iodure potassique n'est pas très-recommandable comme réactif, parce que les précipités qu'il détermine sont plus ou moins solubles dans un excès de la liqueur employée pour les faire naître. Les combinaisons de l'iode avec les métaux dont les oxides constituent des acides puissans, sont bien volatiles, mais elles le sont beaucoup moins que les combinaisons correspondantes de brome et de chlore.

Une dissolution de *nitrate argentique* produit, dans la dissolution des iodures métalliques, un précipité blanc d'iodure argentique, qui a une teinte de jaunâtre. On peut, à ce précipité, reconnaître la dissolution des iodures métalliques et l'acide hydriodique libre, parce que, comme le chlorure, le bromure et le bromate argentiques, il est insoluble dans l'acide nitrique étendu, et qu'il diffère de ces trois combinaisons en ce qu'il n'est dissous qu'en très-faible proportion par l'ammoniaque libre. Lorsque la dissolution d'un iodure métallique contient en même temps un chlorure métallique, la présence de l'iodure se reconnaît très-aisément au peu de solubilité dans l'ammoniaque du précipité produit par la dissolution de nitrate argentique, ainsi qu'à l'aide d'autres moyens encore ; cependant on est fort exposé, dans ce cas, à ne point s'apercevoir de la présence du chlorure métallique. Ce qu'il y a de mieux à faire alors, c'est d'ajouter de l'ammoniaque en excès à la liqueur dans laquelle la dissolution de nitrate argentique a produit un précipité, et ensuite de sursaturer avec de l'acide nitrique étendu la liqueur qu'on a séparée de l'iodure argentique par la filtration. Si l'on voit survenir de cette manière un précipité abondant, c'est une preuve que la dissolution de l'iodure métallique contenait aussi un chlorure métallique, et, au contraire, il ne se forme qu'un très-faible précipité, ou plutôt si la liqueur ne fait que devenir opaline, on conclut de là qu'elle ne contenait pas du tout de chlorure métallique, ou du moins qu'elle n'en contenait qu'une très-petite quantité.

Les moyens de distinguer les dissolutions des iodures métalliques à l'aide des dissolutions plombiques ou mercuriques, et de celles d'autres oxides métalliques, ont déjà été indiqués précédemment (p. 20, 39, et ailleurs).

Si l'on ajoute de l'acide nitrique médiocrement fort aux dissolutions des iodures métalliques et de l'acide hydriodique, celles-ci deviennent jaunes, et, lorsqu'on fait chauffer le mélange, il se colore en brun-rouge ; des vapeurs violettes d'iode se dégagent, et, après le refroidissement, de l'iode se dépose en paillettes noires.

Lorsqu'on verse de l'eau de chlore dans les dissolutions des iodures métalliques, ou dans l'acide hydriodique, ces liqueurs deviennent sur-le-champ d'un brun rouge ; une plus grande quantité d'eau de chlore les rend limpides comme-

auparavant. La même chose arrive quand on ajoute à la dissolution d'un iodure métallique du chlorure calcique et un peu d'acide hydrochlorique étendu.

Quand on ajoute une dissolution d'amidon dans de l'eau chaude (empois) à la dissolution d'un iodure métallique, ou à de l'acide hydriodique, aucun changement ne se manifeste. Mais si l'on verse ensuite un peu d'acide nitrique dans la liqueur, elle se colore en beau bleu. La couleur est si intense, qu'elle semble noire, pour peu que la quantité d'iode soit considérable. Il n'y a que l'iode libre qui produise cette couleur bleue avec l'amidon, lorsqu'il est uni à de l'hydrogène ou à des métaux, on ne la voit point paraître. Aussi la couleur bleue ne se montre-t-elle, par l'amidon, dans l'acide hydriodique et dans les dissolutions des iodures métalliques, que quand on ajoute une substance qui met l'iode en liberté, comme, par exemple, de l'acide nitrique. L'eau de chlore produit également la couleur bleue dans ces dissolutions, mais elle la fait disparaître quand on en met un excès. S'il se trouve beaucoup d'acide arsénieux, la couleur bleue ne se manifeste point dans les conditions précédentes, mais on peut la faire naître en instillant dans la liqueur quelques gouttes d'acide nitrique un peu étendu. Si l'on a versé dans la dissolution d'un iodure métallique assez de chlorure mercurique pour que l'iodure mercurique produit se dissolve dans l'excès du chlorure mercurique, il ne paraît également point de couleur bleue, lorsqu'ensuite on verse dans la liqueur de l'acide nitrique et de la dissolution d'amidon, et elle ne peut point non plus être produite, dans ces circonstances, par une addition d'acide sulfurique. Quand une liqueur contient une petite quantité d'acide hydriodique ou d'iodure métallique, et en même temps beaucoup d'acide hydrochlorique ou de chlorures métalliques, l'addition de la dissolution d'amidon et de l'acide nitrique fait paraître la couleur bleue à froid, mais cette couleur disparaît dès qu'on soumet la liqueur à l'ébullition. La couleur bleue de la combinaison d'iode et d'amidon qui s'est formée est détruite par les dissolutions des alcalis, par l'acide sulfureux, par l'acide phosphoreux, par le sulfide hydrique, etc., mais elle peut être reproduite par l'acide nitrique. Lorsqu'on a mis un excès d'eau de chlore dans une dissolution d'acide iodique, dans une dissolution d'un iodure métallique, ou dans de l'acide hydriodique, la dissolution d'amidon ne détermine l'apparition de la couleur bleue dans ce mélange qu'après qu'on y a ajouté un peu de chlorure stanneux. En se conformant aux préceptes qui viennent d'être tracés, la solution d'amidon peut faire découvrir les plus petites traces d'acide hydriodique et d'iodure métallique dans des dissolutions. Une petite quantité d'amidon ne fait pas naître une couleur bleue, mais une teinte de vert foncé, dans la dissolution d'une grande quantité d'iode, ou, après l'addition d'un peu d'acide nitrique, dans une dissolution saturée soit d'iodide hydrique, soit d'iodure métallique.

Lorsqu'après avoir introduit des iodures métalliques à l'état solide dans un tube de verre blanc scellé à l'une de ses extrémités, on verse dessus de l'*acide sulfurique* concentré, et qu'on fait chauffer le tout, il se dégage de l'iode gazeux, qui remplit la partie la moins chaude du tube, et qu'il est facile de reconnaître à la couleur violette qui le caractérise; en même temps aussi il se forme de l'acide sulfureux, mais il ne se produit pas d'acide hydriodique. Par ce procédé, on décompose ceux même des iodures métalliques dont les chlorures et bromures correspondans ne sont point décomposables au moyen de l'acide sulfurique concentré, comme, par exemple, l'iodure mercurique. Si l'on mêle l'iodure métallique avec du suroxide de manganèse, du suroxide plombeux ou du suroxide plombique, et qu'on chauffe ensuite le mélange avec de l'acide sulfurique, il ne se dégage que de l'iode gazeux et point d'acide sulfureux. L'acide sulfurique détermine aussi une décomposition semblable dans les dissolutions concentrées des iodures métalliques et de l'iodide hydrique : les liqueurs prennent alors, en raison de l'iode rendu libre, une couleur jaune à froid, et une teinte brun-rouge quand on les chauffe; ce phénomène est moins sensible dans les dissolutions très-étendues.

Les combinaisons de l'iode avec les métaux des alcalis ne se décomposent point quand on les chauffe à l'air : elles se volatilisent seulement un peu à une très-forte chaleur, et, de même qu'il arrive pour les chlorures métalliques correspondans, leur volatilisation s'opère plus facilement au contact qu'à l'abri de l'air. Les autres iodures métalliques subissent, pour la plupart, une décomposition partielle quand on les fait rougir à l'air : ordinairement alors, de l'iode se dégage en vapeurs violettes, et il reste un oxide.

Au chalumeau, les iodures métalliques, chauffés avec un bouton de sel de phosphore qui tient de l'oxide cuivrique en dissolution, donnent à la flamme une belle couleur verte d'émeraude. (*Berzélius*, sur l'emploi du chalumeau).

—

Quand l'iode est combiné avec un métal, et que cette combinaison est soluble dans l'eau, le meilleur moyen d'y découvrir l'iode est d'avoir recours à la dissolution d'amidon et à l'acide nitrique. On peut aussi découvrir l'iode dans toute dissolution quelconque, même lorsque la liqueur contient plusieurs autres substances : cependant il faut avoir égard à ces dernières, qui peuvent empêcher la couleur bleue de se manifester. Lorsqu'au contraire la combinaison dans laquelle on cherche l'iode est insoluble dans l'eau, le mieux est de la traiter par l'acide sulfurique concentré, afin d'obtenir

les vapeurs violettes de l'iode. Il est bon alors d'ajouter un peu de manganèse à la substance, pour s'opposer à la formation de l'acide sulfureux. Si l'iode est en trop petite quantité pour produire manifestement des vapeurs violettes, on peut se convaincre de sa présence, en mêlant la combinaison avec du manganèse, introduisant le tout dans une bouteille, et versant dessus de l'acide sulfurique : on glisse ensuite dans le vide de la bouteille un papier enduit d'empois ; le mieux est de fixer ce papier entre le goulot et le bouchon, au bout de quelque temps il se colore en bleu, même quand la combinaison ne contenait que de très-faibles traces d'iode.

4. ACIDE HYDROFLUORIQUE.

L'acide hydrofluorique forme, à l'état de pureté, un liquide incolore, qui même à la température ordinaire de l'air, se convertit en un gaz également sans couleur, doué d'une odeur fort piquante, et soluble en très-grande quantité dans l'eau. La dissolution aqueuse concentrée répand une épaisse fumée à l'air. Par l'ébullition, elle perd la plus grande partie du fluoride hydrique, et il reste un acide plus faible.

L'acide hydrofluorique aqueux n'est décomposé ni par les acides nitrique et sulfurique, ni par le gaz chlore. Ce qui le distingue surtout de tous les autres acides, c'est la propriété qu'il a de dissoudre la silice, et par conséquent d'attaquer le verre. Aussi les expériences auxquelles on le soumet ne peuvent-elles point être faites dans des vaisseaux de verre; le mieux est de les exécuter dans des vases en platine.

L'acide hydrofluorique forme avec les oxides des *fluorures métalliques*, dont la plupart se distinguent déjà des chlorures correspondans par leur solubilité moindre dans l'eau. Les combinaisons du fluor avec les métaux des alcalis sont peu solubles à l'état de pureté, celles avec les métaux des terres alcalines sont tout-à-fait insolubles ou du moins extrêmement peu solubles, celles enfin avec les métaux proprement dits, sont presque toutes assez peu solubles; cependant il y en a quelques-unes dont la solubilité surpasse celle des chlorures métalliques correspondans. Plusieurs de ces fluorures métalliques se combinent avec de l'acide hydrofluorique, et deviennent solubles par là, mais certains sont totalement insolubles dans cet acide. Les combinaisons du fluor avec les métaux dont les oxides constituent des acides puissans, sont en partie très-volatiles, et souvent on ne les connaît qu'à l'état gazeux, c'est ce qui arrive par exemple au fluoride silicique et au fluoride borique.

Des précipités sont produits principalement par les sels calciques dans les dissolutions des fluorures métalliques. En versant une dissolution de chlorure calcique dans celle d'un fluorure métallique très-pur, on n'obtient proprement qu'une masse gélatineuse tellement translucide qu'on croit d'abord n'avoir obtenu qu'un précipité fort peu considérable. Le fluorure calcique ainsi produit ne se dépose bien qu'après qu'on a ajouté de l'ammoniaque, et alors il forme un volumineux précipité très-visible. Ce précipité n'est que fort peu soluble dans les acides hydrochlorique et nitrique. Cependant si le fluorure métallique contenait de la silice, le fluorure calcique obtenu se dissout plus facilement dans ces deux acides : l'ammoniaque l'en précipite de nouveau. Le fluorure calcique n'est également que très-peu soluble dans l'acide hydrofluorique libre.

Comme le fluorure argentique est soluble dans l'eau, la dissolution de nitrate argentique ne trouble ni l'acide hydrofluorique, ni les dissolutions des fluorures métalliques. La dissolution de nitrate mercureux ne produit pas non plus de précipité dans l'acide hydrofluorique, mais celle d'acétate plombique en détermine un.

Un moyen facile et certain de reconnaître les plus petites quantités des fluorures métalliques à l'état solide, consiste à verser dessus de l'acide sulfurique concentré, et à chauffer le tout dans un creuset de platine, il se dégage alors de l'acide hydrofluorique, dont les plus petites traces se décèlent par l'action corrosive qu'elles exercent sur le verre. Il est nécessaire de chauffer le creuset de platine, parce que plusieurs fluorures métalliques, par exemple le fluorure calcique, se dissolvent à froid dans l'acide sulfurique concentré, et produisent ainsi une liqueur transparente, visqueuse et filante, sans qu'il y ait d'acide hydrofluorique mis en liberté; mais lorsqu'on fait chauffer le tout, de l'acide hydrofluorique se dégage, et il finit par rester un sulfate métallique. Pour reconnaître l'acide hydrofluorique qui se dégage, on applique sur le creuset de platine une plaque de verre couverte d'un enduit de cire sur lequel on a tracé des caractères d'écriture. On fait tenir l'enduit sur la plaque de verre, en la chauffant et fondant un peu de cire dessus; quand la plaque est refroidie, on écrit sur la cire avec une aiguille ou un fil de fer mou, en ayant soin que l'instrument pénètre jusqu'au verre. Cela fait, dès qu'on a versé de l'acide sulfurique concentré sur le fluorure métallique qu'on veut examiner, on applique sur le creuset le côté ciré de la plaque de verre, et on la chauffe avec l'extrémité de la flamme d'une lampe à esprit de vin assez doucement pour que la cire ne fonde point. On peut aussi répandre quelques gouttes d'eau sur le côté supérieur de la plaque, pour s'opposer plus facilement à la fusion de la cire. On laisse ensuite refroidir le creuset, et on racle la plaque pour enlever la cire. Alors on reconnaît que le verre a été fortement corrodé dans l'endroit où les caractères avaient été tracés. Il suffit d'opérer sur quelques milligrammes d'un fluorure métallique pour que la corrosion du verre soit encore sensible. Lorsque la quantité de fluorure métallique mise en expérience est trop peu considérable, on n'aperçoit la corro-

sion du verre, après avoir enlevé la cire, qu'on passant l'haleine dessus.

A défaut de creuset en platine, on réduit le fluorure métallique en poudre, et on en fait, avec de l'acide sulfurique, une pâte qu'on applique sur la plaque de verre couverte de cire, après avoir tracé des caractères d'écriture dans l'enduit. Au bout d'un long espace de temps, on enlève la pâte par le lavage, on racle la cire, et l'on reconnaît que le verre est corrodé à l'endroit des caractères. Cependant il faut pour cela avoir une assez grande quantité de fluorure métallique à sa disposition.

On peut aussi, de la même manière, et à l'aide de l'acide sulfurique, découvrir les fluorures métalliques dans des dissolutions, quand celles-ci ne sont point trop étendues. Si la dissolution du fluorure métallique est étendue, il faut, après avoir ajouté l'acide sulfurique à la liqueur, verser cette dernière dans un verre dont on a préalablement couvert le côté intérieur d'un enduit de cire, sur quelques points duquel ont été tracés des caractères d'écriture. On laisse sécher la dissolution dans ce verre. Lorsqu'ensuite on enlève la masse sèche par le lavage, et qu'on gratte la couche de cire, on s'aperçoit que le verre a été attaqué dans les points qui correspondent aux caractères. Si l'on ne dispose que d'une très-petite quantité d'une dissolution contenant elle-même fort peu de fluorure métallique, on peut, suivant *Berzélius*, évaporer la liqueur sur un verre de montre; cependant, il faut que ce verre soit en état de résister à l'action des acides ordinaires. Lorsqu'ensuite on dissout la masse saline sèche au moyen de l'eau, on découvre que le verre a été manifestement corrodé dans l'endroit correspondant au résidu de la dessiccation. Cependant la plus sûre manière de constater la présence du fluorure métallique, est celle que j'ai indiquée précédemment, et qui consiste à traiter la combinaison sèche par de l'acide sulfurique dans un creuset de platine.

Les fluorures métalliques se décomposent bien tous quand on les chauffe avec de l'acide sulfurique. Cependant il y a des combinaisons qui contiennent des fluorures métalliques parmi leurs principes constituans, et que l'acide sulfurique ne décompose point avec le secours de la chaleur. On ne peut donc point, dans celles-là, reconnaître la présence du fluorure métallique par le procédé qui vient d'être décrit, même lorsqu'il s'y trouve contenu en quantité considérable. Plusieurs combinaisons silicifères qui existent dans la nature, comme par exemple la topaze, appartiennent à cette catégorie. On y peut constater la présence du fluor à l'aide du chalumeau, en suivant la marche qui sera tracée plus loin; cependant ce moyen ne réussit pas non plus quand la proportion du fluor est très-faible, comme dans les espèces d'amphibole.

Voici quel est le procédé par lequel on reconnaît de la manière la moins équivoque, l'existence du fluor dans des combinaisons que l'acide sulfurique ne décompose point. On réduit la combinaison en poudre fine par la trituration ou par la lévigation, on la mêle avec environ trois ou quatre fois son poids de carbonate sodique, on la fait rougir fortement dans un creuset de platine, on ramollit avec de l'eau la masse calcinée, et on sépare la dissolution de ce qui ne s'est point dissous, en jetant le tout sur un filtre. Si l'on a obtenu une trop grande quantité de dissolution, on l'évapore dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce qu'elle soit réduite à un volume convenable, on la verse ensuite dans une capsule de platine, ou, à défaut de ce vase, dans une capsule d'argent pur, et on la sursature prudemment avec de l'acide hydrochlorique. Pour la remuer on se sert, non d'un tube de verre, mais d'une baguette en argent ou en platine. On laisse la liqueur acide en repos pendant long-temps, afin qu'elle dégage à froid autant d'acide carbonique que possible, et on la sursature avec de l'ammoniaque dans la capsule. La liqueur ammoniacale est alors versée dans une bouteille de verre qu'on puisse fermer avec un bouchon de liége, on l'y mêle avec une dissolution de chlorure calcique, d'où résulte un précipité de fluorure calcique, si la combinaison contenait un fluorure métallique. Le fluorure calcique peut très-bien se déposer dans un vase où l'air n'a point accès, et de cette manière il ne saurait être sensiblement altéré par du carbonate calcique. On filtre alors la liqueur, et, après avoir fait sécher le précipité, on le décompose par l'acide sulfurique, dans un creuset de platine, ainsi qu'il a été dit précédemment, afin de pouvoir être bien certain qu'il était réellement formé de fluorure calcique.

Les combinaisons dont un fluorure métallique fait partie essentielle, comme le spath fluor et la topaze, sont précisément celles dans lesquelles il est le plus difficile de découvrir la présence de ce fluorure à l'aide du chalumeau. On a moins de peine, au contraire, à la constater dans les combinaisons qui n'en contiennent qu'une très-petite quantité, et où il est semble être en quelque sorte accidentel, comme, par exemple, dans les variétés de mica, lorsque ces combinaisons renferment en même temps un peu d'eau. Pour reconnaître la présence d'un fluorure métallique dans les combinaisons de la première sorte, il faut les mêler avec du sel de phosphore préalablement fondu, et les chauffer, à l'extrémité d'un tube en verre ouvert, de manière qu'une partie de la flamme soit poussée par le courant d'air dans le tube. Il se produit ainsi de l'acide hydrofluorique aqueux, qui monte le long du tube, et qui se reconnaît non-seulement à son odeur particulière, mais encore à ce qu'il dépolit l'intérieur du tube dans toute sa longueur, principalement dans les endroits où il s'est déposé de l'humidité. Si l'on introduit alors un papier de Fernambouc imbibé d'eau dans la partie la moins chaude du tube, il devient jaune. Suivant *Berzelius*, l'acide hydro-

fluorique partage cette propriété de jaunir le papier de Fernambouc avec quelques autres acides, par exemple, avec les acides phosphorique et oxalique : elle sert à le distinguer des acides sulfurique, nitrique, arsénique et borique.

Suivant Smithson l'acide hydrofluorique se dégage même du spath fluor et de la topaze, sans le concours du sel de phosphore, quand on les chauffe sur une feuille de platine à la flamme du chalumeau. Afin de pouvoir reconnaître l'acide hydrofluorique qui se dégage, il faut replier un peu la feuille de platine, de manière qu'elle forme une gouttière ou un cylindre, et l'enfoncer jusqu'à moitié environ dans un tube de verre ouvert à ses deux extrémités. En soufflant, on tient ensuite le tube de verre un peu obliquement, afin que l'acide hydrofluorique qui se dégage le traverse, l'attaque et le rende opaque. On peut aussi soumettre à ce mode d'exploration d'autres combinaisons contenant des fluorures métalliques. D'après Smithson, l'expérience peut encore être modifiée de la manière suivante : on assujetit le tube dans un bouchon de liége avec un fil métallique, puis on fixe la substance qu'on veut examiner à l'extrémité d'un fil de platine, au moyen d'un peu d'argile, et l'on plonge également ce fil dans le bouchon, en ayant soin que la substance qu'il s'agit d'examiner se trouve en face de l'orifice inférieur du tube, et qu'en soufflant sur elle la flamme soit chassée dans ce dernier.

Quand un fluorure métallique n'existe qu'en petite quantité dans une combinaison, et que celle-ci contient en même temps un peu d'eau, la présence du fluor peut souvent être constatée par le simple procédé suivant : on introduit la combinaison dans un tube de verre un peu épais, soudé à l'un de ses bouts, et dans l'extrémité béante duquel on fait entrer un papier de Fernambouc humecté ; on le fait ensuite chauffer à la flamme du chalumeau, ou mieux à la lampe d'émailleur. Si elle contient de l'acide silicique, la chaleur en dégage du fluoride silicique, un anneau d'acide silicique se dépose à peu de distance d'elle, et l'extrémité du papier de Fernambouc qu'on a glissé dans le tube devient jaune. Mais si la combinaison ne contient point d'eau, ces phénomènes n'ont pas lieu, lors même que le fluorure métallique s'y trouverait en grande quantité (*Berzélius*, sur l'emploi du chalumeau).

Parmi les fluorures métalliques, il en est un grand nombre qui ne se décomposent point quand on les fait rougir à l'air libre. Cependant plusieurs, de même que certains chlorures, éprouvent pendant l'opération un commencement de décomposition, due à l'humidité de l'air ; il se forme un peu d'acide hydrofluorique, qui se dégage, et une petite quantité de métal passe à l'état d'oxide.

Les combinaisons simples du fluor produisent, en s'unissant ensemble, des combinaisons doubles, qui souvent ont d'autres propriétés que leurs principes constituants. C'est pourquoi on serait exposé à méconnaître en elles la présence du fluor, si l'on se bornait à un examen superficiel.

Les plus importantes de ces combinaisons doubles sont celles du *fluoride silicique* avec d'autres fluorures métalliques. Le fluoride silicique forme, à l'état de pureté, un gaz incolore, qui a une odeur acide suffocante, et qui fume au contact de l'air. Il n'attaque point le verre ; cependant, lorsque ce dernier est humide, il le couvre d'un dépôt d'acide silicique, qui y adhère avec force. Les acides secs ne l'absorbent pas, mais bien les fluorures métalliques secs. Il se dissout en grande quantité dans l'eau, mais en subissant une décomposition partielle ; de l'acide silicique se dépose à l'état gélatineux, tandis qu'il se dissout une combinaison de fluoride silicique et de fluoride hydrique (*acide hydrofluosilicique*). Si l'on n'a employé qu'une petite quantité d'eau, la masse entière est convertie par l'acide silicique mis à nu en une gelée demi-transparente. L'acide hydrofluosilicique a une saveur franchement acide ; il n'exige pas, pour se volatiliser, une température supérieure à celle qui est nécessaire pour l'eau.

Quand on évapore cet acide, il se décompose ; le fluoride silicique se dégage en premier lieu, et il reste de l'acide hydrofluorique. L'acide hydrofluosilicique n'attaque point le verre ; cependant lorsqu'on l'évapore dans des vaisseaux de verre, ceux-ci sont corrodés par l'acide hydrofluorique que l'opération met à nu. Si l'on évapore une goutte d'acide hydrofluosilicique sur du verre, il se forme sur celui-ci une tache que le lavage avec de l'eau ne peut point enlever.

L'acide hydrofluosilicique se combine avec les oxides métalliques basiques, et produit des fluorures doubles (*fluosilicitures métalliques*). Pour obtenir ces fluosilicitures, il est nécessaire d'ajouter à la base un excès d'acide hydrofluosilicique, ou du moins d'en mettre autant qu'il en faut pour saturer cette base. Quand la base se trouve en excès, le fluosiliciture métallique qui s'est produit se décompose, et de la silice se sépare en flocons gélatineux. Les dissolutions des fluosilicitures métalliques dont les métaux forment des alcalis sont, d'après Berzélius, les seules desquelles les alcalis séparent de l'acide silicique pur, et qui forment ainsi des fluorures métalliques purs. Cependant cette décomposition n'a lieu qu'à la faveur de l'ébullition. Quand on s'est servi de carbonate alcalin pour l'opérer, du gaz acide carbonique se dégage avec effervescence pendant qu'on chauffe la liqueur ; l'acide silicique se dissout dans le carbonate alcalin en excès, et se sépare par le refroidissement sous la forme d'une gelée épaisse (p. 70). Les alcalis versés dans les fluosilicitures métalliques dont les métaux forment des terres alcalines, séparent de l'acide silicique, mêlé avec le fluorure du métal de la terre alcaline, qui n'est point décomposé par les alcalis, tandis que le fluorure du métal alcalin reste en dissolution. Versés dans les fluo-

siliciures métalliques dont les oxides produisent les terres et les oxides métalliques proprement dits, les alcalis séparent de l'acide silicique en combinaison avec la terre ou avec l'oxide métallique, tandis que tout le fluor des fluosiliciures métalliques forme un fluorure métallique avec le métal de l'alcali. Si l'oxide métallique séparé est soluble dans l'ammoniaque, ce dernier réactif n'en sépare pas moins l'acide silicique, non point seul, mais en combinaison avec une certaine quantité de l'oxide.

Parmi les fluosiliciures métalliques, le potassique, le sodique et le barytique sont très-peu solubles dans l'eau. C'est ce qui fait qu'on peut employer l'acide hydrofluosilicique pour découvrir la potasse, d'autant mieux d'ailleurs que le fluosiliciure potassique a des caractères remarquables (p. 3). L'acide hydrofluosilicique sert également à découvrir la baryte, ou plutôt à la distinguer de la strontiane et de la chaux (p. 7). Les autres fluosiliciures métalliques, même le plombique et l'argentique, sont très-solubles dans l'eau.

Quand on verse de l'*acide sulfurique* concentré sur les fluosiliciures métalliques, la plus grande partie de ceux-ci se décompose promptement: du fluoride silicique se dégage sous forme gazeuse, et c'est seulement lorsqu'on fait chauffer la liqueur qu'on voit paraître de l'acide hydrofluorique liquide, qui attire avidement l'humidité de l'air. Les fluosiliciures calcique et barytique ne sont décomposés par l'acide sulfurique que quand on les chauffe avec lui jusqu'au delà de 100°. Si ces décompositions ont lieu dans des vaisseaux de verre, ceux-ci, par les motifs qui ont été indiqués plus haut, sont fortement corrodés pendant que l'on chauffe la liqueur. Si l'on fait usage de vaisseaux en platine, une plaque de verre dont on les couvre se trouve attaquée, comme il arrive dans la décomposition des fluorures métalliques par l'acide sulfurique (p. 113).

L'*acide nitrique* et l'*acide hydrochlorique* ne dégagent l'acide hydrofluosilicique qu'en partie des fluosiliciures métalliques; de même aussi ces acides ne sont séparés qu'incomplètement des nitrates et des chlorures métalliques par l'acide hydrofluosilicique. Mais lorsque l'acide hydrofluosilicique forme des combinaisons insolubles ou peu solubles avec les bases de ces sels, la séparation s'effectue presque complètement par la voie humide. Ainsi, par exemple, l'acide hydrofluosilicique, versé dans les dissolutions des sels potassiques, précipite de toutes la potasse presque en totalité à l'état de fluosiliciure potassique.

Les fluosiliciures métalliques se décomposent quand on les fait rougir; ils se convertissent ainsi en fluorures métalliques, tandis que du fluoride silicique se dégage à l'état de gaz. La décomposition a lieu complètement dans des vaisseaux distillatoires, mais il faut souvent une chaleur long-temps soutenue pour expulser la totalité du fluoride silicique. La décomposition commence plus tôt dans des vaisseaux ouverts, mais alors le fluorure métallique qui reste après la calcination contient ordinairement de l'acide silicique, parce que le fluoride silicique, pendant qu'il se volatilise, est décomposé par l'humidité de l'air, souvent aussi par l'eau de cristallisation, quand la combinaison en contient, et qu'il dépose de l'acide silicique. La décomposition du fluoride silicique peut aussi être opérée par l'eau à laquelle la combustion de l'alcool donne naissance, lorsque la calcination s'exécute, dans un creuset de platine ouvert, à la flamme de l'esprit de vin. L'acide silicique mis à nu est alors ordinairement dissous par le fluorure métallique pendant la fusion, mais, lorsqu'on dissout ce dernier dans de l'eau, il reste sans se dissoudre. Quand on chauffe dans des vaisseaux de verre des fluosiliciures métalliques contenant de l'eau de cristallisation, et qu'on élève assez la température pour que le fluoride silicique commence à se volatiliser, on obtient un sublimé blanc d'acide hydrofluosilicique. En examinant ce sublimé au microscope, on reconnaît qu'il est composé de gouttes limpides qui peuvent être chassées d'un point à un autre par la chaleur, mais qui laissent de l'acide silicique lorsque l'air atmosphérique trouve accès dans l'appareil.

Le *fluoride borique* produit des combinaisons semblables à celles que le fluoride silicique forme avec les fluorures métalliques. A l'état de pureté, le fluoride borique est un gaz incolore, qui répand à l'air des vapeurs plus épaisses que le gaz fluoride silicique, et n'attaque pas le verre comme ce dernier. L'eau le dissout en grande quantité et avec dégagement de chaleur; pendant que la dissolution s'opère, on remarque qu'il se dépose une poudre blanche, qui est de l'acide borique, et, après le refroidissement de la liqueur, il s'y forme des cristaux du même acide. La dissolution est fort acide, et contient une combinaison de fluoride borique avec du fluoride hydrique (*acide hydrofluoborique*). Si l'on évapore cette dissolution avant que l'acide borique, produit par la décomposition de l'eau, se soit séparé, l'acide et le fluoride hydrique reproduisent ensemble du fluoride borique quand la liqueur est arrivée à un certain degré de concentration.

L'acide hydrofluoborique se combine avec les oxides métalliques basiques, et forme ainsi des combinaisons doubles de fluor (*fluoborures métalliques*). La plupart de ces composés sont solubles dans l'eau. Le moins soluble d'entre eux paraît être le fluoborure potassique, qui, dans toutes ses propriétés, a une fort grande analogie avec le fluosiliciure potassique. Quelques-uns des fluoborures semblent ne point être décomposés par les bases salifiables, comme le sont les fluosiliciures. Ainsi, par exemple, l'ammoniaque, même à chaud, ne dissout pas le fluoborure potassique en plus grande quantité que l'eau, et le sel cris-

tallise au sein de la dissolution ammoniacale chaude, comme au sein d'une dissolution aqueuse chaude. A ce caractère on peut le distinguer du fluosilicure potassique, puisque l'ammoniaque sépare de celui-ci de l'acide silicique. Quelques fluoborures paraissent également ne point se décomposer quand on les fait bouillir avec des dissolutions de carbonate potassique, de carbonate sodique, ou de potasse pure : du moins lorsqu'on traite le fluoborure potassique par ces réactifs, il ne se dégage point d'acide carbonique, et, à mesure que la liqueur se refroidit, le sel s'en sépare sans avoir éprouvé aucun changement. Cependant d'autres fluoborures métalliques se décomposent lorsqu'on y ajoute un excès de base, et se convertissent en fluorures métalliques et en borates.

L'*acide sulfurique* concentré décompose les fluoborures métalliques de la même manière que les fluosilicures métalliques, mais plus difficilement, avec plus de lenteur, et seulement avec le concours de la chaleur. Il se dégage d'abord du gaz fluoride borique, puis il se forme ordinairement de l'acide hydrofluoborique et de l'acide hydrofluorique liquides, et il finit par rester un sulfate. Si la décomposition se fait dans des vaisseaux de platine, une plaque de verre, dont on les couvre, est corrodée comme pendant la décomposition des fluorures métalliques simples au moyen de l'acide sulfurique.

Quand on fait rougir au feu les fluoborures métalliques, ils subissent une décomposition semblable à celle qu'éprouvent les fluosilicures métalliques, mais qui s'accomplit avec plus de difficulté, il se dégage du gaz fluoride borique, qui, lorsque le fluoborure métallique n'est point anhydre, et que la calcination a lieu dans une petite cornue de verre, se dépose en gouttelettes parfaitement semblables à un sublimé, il reste un fluorure métallique. Si l'on fait rougir les fluoborures métalliques dans un creuset en platine, il se dépose, autour du rebord du couvercle, de l'acide borique fondu, que l'humidité de l'air ou l'eau fournie par la flamme de l'alcool, précipite du gaz fluoride borique, dans l'endroit où celui-ci se fait jour. Lorsque la chaleur n'est point très-forte et soutenue, les fluoborures métalliques ne se décomposent qu'incomplétement.

Indépendamment des fluorides silicique et borique, il est encore plusieurs combinaisons du fluor avec des corps dont les oxides jouent le rôle d'acides, qui forment des composés doubles avec des fluorures métalliques basiques. Ces composés se comportent autrement que les fluoborures et les fluosilicures métalliques, quand on les fait rougir au feu, et qu'on les traite par l'acide sulfurique : il ne se dégage alors aucune combinaison gazeuse de fluor, mais lorsqu'on emploie l'acide sulfurique, il ne s'échappe presque autre chose que de l'acide hydrofluorique.

L'acide hydrofluorique se distingue de tous les autres acides, en ce qu'il attaque fortement le verre. Ce caractère ne permet point par conséquent de le confondre avec eux. Il n'est pas moins facile, en traitant les combinaisons solides du fluor par l'acide sulfurique, d'après le procédé qui a été décrit plus haut, p. 113), de les reconnaître toutes à l'action corrosive qu'elles exercent sur le verre, et de les distinguer ainsi de toutes les autres substances.

5. ACIDE HYDROSULFURIQUE.

L'acide hydrosulfurique, à l'état de pureté, forme un gaz incolore qui, par une forte pression et le concours du froid, peut être condensé en un liquide limpide, incolore et très-coulant. Le gaz sulfide hydrique a une odeur particulière et désagréable, qui ressemble à celle des œufs pourris. Une très-petite quantité de ce gaz suffit pour communiquer son odeur répugnante à une grande masse d'un autre gaz inodore, de sorte que, par l'odorat seul, on peut en reconnaître jusqu'aux moindres traces.

Lorsqu'on l'allume à l'air, il brûle avec une flamme bleue et avec dégagement d'acide sulfureux : il suffit de lui présenter une allumette en ignition pour qu'il prenne feu. Si on le mêle avec du gaz oxigène ou avec de l'air atmosphérique, et qu'ensuite on l'enflamme, il détone avec beaucoup de violence. A l'état sec, il n'est décomposé ni par le gaz oxigène, ni par l'air atmosphérique, mais ces deux gaz le décomposent quand il est humide, ou quand il est dissous dans l'eau. Le gaz acide sulfureux lui-même n'agit presque point sur lui, lorsque tous les deux sont secs, mais dès qu'on les met en contact avec de l'eau, ils se décomposent l'un et l'autre, avec formation d'eau et mise à nu de soufre.

L'*acide sulfurique* concentré absorbe un peu de gaz sulfide hydrique, pendant l'opération, il se forme une petite quantité d'acide sulfureux, et du soufre est mis en liberté. L'acide sulfurique étendu est sans action sur le gaz sulfide hydrique. Le *chlore gazeux* le décompose, et se convertit en acide hydrochlorique, tandis que du soufre se dépose. Le brome et l'iode gazeux produisent le même effet. L'*acide nitrique* fumant le décompose également, et même avec assez de violence, en mettant du soufre à nu.

Le gaz sulfide hydrique est absorbé complétement par une dissolution de *potasse pure*; mais quand il contient du gaz hydrogène, l'absorption n'a pas lieu d'une manière complète. Lorsqu'il contient du gaz acide carbonique, il trouble l'eau de chaux à travers laquelle on le fait passer.

Le gaz sulfide hydrique est absorbé par l'eau complétement, mais non en très-grande quantité, l'eau en absorbe deux à trois fois son volume. La dissolution est incolore, et elle a la

même odeur désagréable que le gaz. Elle rougit le papier de tournesol, avec peu d'intensité cependant. Lorsqu'on la tient parfaitement à l'abri de l'air, elle ne se décompose point, mais, exposée au contact de l'air, elle se décompose en peu de temps, l'hydrogène contenu dans le sulfide hydrique s'unissant avec de l'oxigène, et du soufre étant mis à nu. Tandis que ces phénomènes ont lieu, la dissolution devient d'abord laiteuse, puis perd peu à peu son odeur, et le soufre mis en liberté gagne le fond du vase. Le sulfide hydrique peut être chassé de sa dissolution par l'ébullition, mais il est difficile de rendre l'eau inodore en peu de temps par ce moyen.

La dissolution aqueuse de sulfide hydrique est décomposée par presque toutes les substances qui opèrent la décomposition du gaz. La dissolution aqueuse de *chlore*, puis le *brome* et l'iode, sont celles qui produisent le plus aisément cet effet. Pendant qu'il a lieu, il se sépare toujours du soufre, tandis que de l'acide hydrochlorique, hydrobromique ou hydriodique se forme. L'acide *sulfureux* opère facilement aussi la décomposition de la dissolution aqueuse du sulfide hydrique (p. 61), mais l'acide sulfurique n'agit pas sur ce dernier avec autant d'efficacité, à cause de l'état de dilution sous lequel il se trouve dans l'eau.

Le sulfide hydrique forme avec les oxides métalliques des *sulfures métalliques*. Il n'y a que peu d'oxides qui ne soient point convertis par lui en sulfures métalliques; je parlerai plus loin de ceux-là.

Les combinaisons du soufre avec les métaux dont les oxides forment des alcalis sont solubles dans l'eau. Les métaux des alcalis se combinent en plusieurs proportions avec le soufre. Les composés qui résultent de là sont jaunâtres ou bruns dans leur état de pureté parfaite. Tous attirent l'humidité de l'air, et se résolvent en un liquide jaune. Leurs dissolutions dans l'eau colorent toutes en bleu le papier de tournesol rougi. Les sulfures métalliques alcalins qui contiennent le minimum de soufre produisent, en se dissolvant dans l'eau, une liqueur incolore, qui cependant jaunit à l'air et y prend la même couleur que les dissolutions des sulfures métalliques alcalins contenant davantage de soufre. La dissolution incolore de ces sulfures métalliques alcalins, lorsqu'elle est concentrée, absorbe aussi, surtout avec le secours de la chaleur, du soufre en poudre, qui lui donne également une couleur jaune, et la rend semblable aux dissolutions de ceux dans lesquels ce corps existe en plus grande proportion.

Les dissolutions de ces sulfures métalliques sont décomposées par presque tous les acides, même par les plus faibles, et toujours avec dégagement de gaz sulfide hydrique; le métal, quand on s'est servi d'un oxacide, se combine alors avec lui, après s'être converti en oxide, et lorsque la décomposition a lieu au moyen d'un hydracide, c'est avec le radical de ce dernier que le métal s'unit. L'acide nitrique lui-même décompose les dissolutions des sulfures métalliques alcalins, avec dégagement de gaz sulfide hydrique. Si le sulfure métallique alcalin est au minimum de sulfuration, sa dissolution devrait, à la rigueur, ne point se troubler quand on la décompose par un acide; cependant elle prend toujours un aspect plus ou moins laiteux, dû à du soufre mis en évidence, parce qu'il n'est pas possible d'obtenir une dissolution qui soit parfaitement exempte de toute trace de soufre en excès. Lorsque les sulfures alcalins contiennent une plus grande quantité de soufre, la décomposition de leur dissolution au moyen d'un acide s'accompagne de la formation d'un précipité blanc, qui est dû à du soufre, et qui est d'autant plus abondant qu'il y avait davantage de soufre dans la combinaison. Il suffit déjà de l'acide carbonique contenu dans l'air atmosphérique pour opérer cette décomposition; voilà pourquoi les sulfures alcalins, tant à l'état sec qu'à celui de dissolution, exhalent une faible odeur de sulfide hydrique.

Quand on décompose les dissolutions des sulfures alcalins contenant beaucoup de soufre au moyen d'un acide, particulièrement avec de l'acide hydrochlorique qui ne soit pas trop étendu, en ayant soin d'instiller goutte à goutte la dissolution dans l'acide, et de remuer souvent le mélange, il se dégage toujours du gaz sulfide hydrique. Cependant il arrive souvent alors qu'au lieu d'un précipité de soufre on voit se former un corps oléagineux, qui tombe au fond du vase et qui est de l'hypersulfure d'hydrogène. Ce corps acquiert plus de consistance avec le temps, en laissant dégager du gaz sulfide hydrique. Il n'exhale plus ensuite l'odeur du sulfide hydrique, mais une odeur plus répugnante encore. Au bout d'un laps de temps plus long, il se solidifie entièrement à l'air, et alors il est composé de soufre pur. On ne parvient pas toujours à obtenir ce corps. Il y en a constamment une très-petite quantité mêlée au soufre qui a été précipité des dissolutions de sulfures métalliques alcalins par le moyen d'un acide.

Si les sulfures alcalins contiennent du carbonate alcalin, ce qui arrive par exemple au composé connu sous le nom de foie de soufre, en même temps que le gaz sulfide hydrique, il se dégage aussi du gaz acide carbonique, lorsqu'on les décompose par le moyen d'un acide versé en excès.

Exposées à l'air, les dissolutions des sulfures métalliques alcalins éprouvent une décomposition de la part non-seulement de l'acide carbonique, mais encore de l'oxigène atmosphérique, et, par l'absorption de ce dernier gaz, elles passent à l'état d'hyposulfites alcalins. Si le sulfure est au minimum de sulfuration, la moitié de l'alcali qui se forme ainsi suffit pour saturer l'acide hyposulfureux produit; l'autre moitié reste donc dans la dissolution, soit à l'état de pureté, soit à celui de carbonate.

Les combinaisons du soufre avec les métaux dont les oxides forment des terres alcalines, ont beaucoup d'analogie avec les sulfures métalliques alcalins, tant sous le rapport de la manière dont elles se comportent envers les réactifs, qu'à l'égard de leurs autres propriétés; cependant elles sont moins solubles dans l'eau que ces derniers. De tous ces sulfures métalliques, le sulfure calcique est le moins soluble, même lorsqu'il se trouve au maximum de sulfuration; les sulfures barytique et strontianique sont beaucoup plus solubles. Ces sulfures métalliques peuvent aussi se combiner avec de l'eau de cristallisation.

Les terres et quelques-uns des oxides métalliques proprement dits ne se convertissent que très-difficilement en sulfures métalliques. Lorsqu'on verse du sulfhydrate ammonique dans les dissolutions neutres de leurs oxisels, la décomposition s'effectue, la plupart du temps, d'une manière telle, que l'ammoniaque précipite la terre ou l'oxide métallique, tandis que du sulfide hydrique est mis en liberté. C'est ce qui arrive dans les dissolutions des sels aluminiques (p. 14), glucyques (p. 15), yttriques (p. 16), céreux (p. 17), zirconiques (p. 18), et chromiques (p. 56). Le gaz sulfide hydrique ne produit aucun changement dans les dissolutions neutres de ces sels.

La plupart des combinaisons du soufre avec les métaux proprement dits sont insolubles dans l'eau et dans les dissolutions de sels. C'est ce qui fait que, dans les analyses qualitatives et quantitatives, on emploie particulièrement le gaz sulfide hydrique et le sulfhydrate ammonique pour précipiter de leurs dissolutions les divers oxides métalliques à l'état de sulfures métalliques: car, dans la plupart des cas, ces réactifs opèrent la précipitation complète même des moindres traces d'oxides métalliques tenus en dissolution. La nature des précipités ainsi obtenus est souvent aussi plus facile à reconnaître d'une manière certaine que celle des précipités déterminés par d'autres réactifs, attendu qu'ils ont fréquemment une couleur caractéristique. C'est pourquoi le gaz sulfide hydrique et le sulfhydrate ammonique sont les plus importans de tous les réactifs dont on fait usage dans les analyses chimiques.

Les sulfures métalliques précipités par le gaz sulfide hydrique ou par le sulfhydrate ammonique, ont une composition entièrement semblable à celle des sulfures métalliques qu'on rencontre dans la nature, et ils n'en diffèrent que par leurs caractères extérieurs. Ces sulfures métalliques se comportent diversement à l'égard des divers réactifs, cependant ils produisent tous à peu près les mêmes réactions avec l'eau régale et aussi avec l'acide nitrique.

Lorsqu'après les avoir pulvérisés, on les fait bouillir pendant long-temps avec de l'eau régale, ils s'oxident; mais alors le métal s'oxide toujours d'une manière complète, avant que la même chose n'arrive au soufre combiné avec lui. Le métal oxidé se dissout dans l'acide, excepté lorsqu'il forme, avec l'acide hydrochlorique ou avec l'acide sulfurique produit, une combinaison insoluble ou peu soluble, ce qui est le cas de l'argent et du plomb. Le soufre s'oxide plus lentement, de manière qu'après la décomposition complète du sulfure métallique, il reste encore du soufre pur. La couleur du soufre qui se trouve mis à nu est ordinairement grise d'abord, parce que ce corps est alors mêlé avec du sulfure métallique non encore décomposé, mais elle devient jaune lorsque l'ébullition ou la digestion se prolonge. On peut recueillir sur un filtre le soufre qui s'est séparé, et le chauffer sur une feuille de platine, pour reconnaître s'il est réellement pur; dans ce cas, il doit brûler avec une flamme bleue, en exhalant une odeur d'acide sulfureux, et sans laisser de résidu, ou du moins n'en laissant qu'un très-peu considérable. La liqueur qui a traversé le filtre contient de l'acide sulfurique, indépendamment du métal dissous; car il y a constamment une portion du soufre qui, en raison de l'excès d'eau régale qu'on a employé, se convertit toujours en acide sulfurique, et jamais en un plus bas degré d'oxidation. On peut aisément se convaincre de la présence de l'acide sulfurique dans la liqueur filtrée, en y versant la dissolution d'un sel barytique. Pour oxider complètement le soufre du sulfure métallique, il faut ordinairement faire durer très-long-temps la digestion dans l'eau régale et renouveler celle-ci plusieurs fois.

L'acide nitrique agit presque comme l'eau régale sur les sulfures métalliques, seulement lorsqu'on traite ces derniers par l'acide nitrique à chaud, il se dégage des vapeurs rouges d'acide nitreux. Il faut aussi, pour que le soufre mis à nu prenne une couleur jaune, une digestion plus prolongée que celle qui est nécessaire quand on opère avec de l'eau régale. La liqueur séparée du soufre par la filtration contient également de l'acide sulfurique. L'oxide métallique est complètement dissous, quand il est soluble dans l'acide nitrique et qu'il ne forme pas de combinaison insoluble avec l'acide sulfurique qui a été produit. Voilà pourquoi, lorsqu'on fait digérer du sulfure antimonique et du sulfure zincique avec de l'acide nitrique, il reste du soufre avec de l'oxide antimonique et de l'oxide zincique; de même aussi, après la digestion du sulfure plombique avec de l'acide nitrique, le soufre mis à nu contient plus ou moins de sulfate plombique, tandis qu'une autre portion de l'oxide plombique reste dissoute à l'état de nitrate plombique. Le sulfure mercurique ne subit pas de décomposition quand on le fait digérer avec de l'acide nitrique, mais lorsqu'au lieu de ce dernier on emploie l'eau régale, il se décompose de la manière qui a été indiquée plus haut.

L'*acide nitrique fumant* agit d'une manière infiniment plus violente sur les sulfures métalliques que ne le font l'eau régale et l'acide nitrique ordinaire. Lorsqu'on verse l'acide fumant sur du sulfure métallique desséché et en poudre, il se manifeste dans la plupart des cas une ignition bien prononcée, et ordinairement le métal ainsi que le soufre s'oxident en totalité de manière qu'il en résulte un oxide métallique et de l'acide sulfurique qui forment un sulfate et se dissolvent en général complètement dans l'eau sous cette forme.

Les sulfures métalliques insolubles ne se comportent pas tous de la même manière avec l'*acide hydrochlorique*. Réduits à un état extrême de division, la plupart d'entre eux dégagent du gaz sulfide hydrique lorsqu'on les traite à chaud par cet acide. C'est ce qui arrive principalement à ceux dont les métaux décomposent facilement l'eau avec le secours d'un acide étendu, comme les sulfures ferrique et manganique. Les sulfures zincique, niccolique et cobaltique sont déjà beaucoup plus difficiles à décomposer de cette manière. Mais même les sulfures métalliques dont les métaux ont beaucoup de peine ou ne parviennent point à décomposer l'eau avec le concours d'un acide, subissent souvent une décomposition complète, accompagnée d'un dégagement de gaz sulfide hydrique, lorsqu'après les avoir réduits en poudre on les fait chauffer avec de l'acide hydrochlorique concentré. Tels sont les sulfures antimonique, plombique, bismuthique, cadmique et stannique. Dans ce cas, si le sulfure métallique contient précisément autant de soufre qu'il en faut pour former du sulfide hydrique avec l'hydrogène de l'acide hydrochlorique décomposé, il ne se dépose pas du tout de soufre, et la décomposition a lieu d'une manière complète lorsque le chlorure métallique n'est point insoluble. C'est ce qui arrive quand on opère sur les degrés de sulfuration du fer et de l'antimoine qui correspondent aux plus bas degrés d'oxidation de ces métaux. Mais si les sulfures métalliques contiennent plus de soufre qu'il n'en faut pour former du sulfide hydrique avec l'hydrogène de l'acide hydrochlorique décomposé, alors l'excès de soufre est mis à nu, tandis qu'il se dégage du gaz sulfide hydrique. Cependant il est difficile alors d'obtenir du soufre précipité ayant une couleur jaune pure. Les degrés supérieurs de sulfuration du fer (pyrites) et de l'antimoine fournissent des exemples de cette réaction.

Les sulfures métalliques insolubles dans l'eau se comportent autrement avec l'acide hydrochlorique fort étendu. Plusieurs d'entre eux se dissolvent aisément dans cet acide, ainsi que dans d'autres acides étendus, tandis que d'autres, quand la liqueur contient du sulfide hydrique en excès, sont totalement insolubles dans l'acide hydrochlorique et dans les autres acides étendus, même lorsque l'acide hydrochlorique concentré opère leur décomposition avec assez de facilité. Les sulfures métalliques qui se forment dans les dissolutions métalliques qu'on précipite par le sulfide hydrique peuvent être, d'après cela, partagés en deux classes bien distinctes : savoir en ceux qu'un excès de sulfide hydrique ne précipite point des dissolutions métalliques acides, mais seulement de celles qui sont alcalines, et quelquefois aussi de celles qui sont neutres, et en ceux qu'un excès de sulfide hydrique précipite des dissolutions métalliques acides et étendues. Les oxides métalliques eux-mêmes se partagent aussi en ces deux classes. Dans la section de cette Partie où il a été question de la manière dont les divers oxides métalliques se comportent avec les réactifs, j'ai toujours eu soin de noter la réaction à laquelle le sulfide hydrique donne lieu dans les dissolutions acides et neutres des bases. Cependant je donnerai encore plus loin un tableau sommaire des divers oxides métalliques rangés suivant que leurs dissolutions se comportent d'une manière ou semblable ou différente à l'égard soit du gaz sulfide hydrique, soit du sulfhydrate ammonique.

Les *sulfures métalliques de la première classe*, ceux par conséquent que le sulfide hydrique précipite des dissolutions alcalines des oxides métalliques de la première classe, se produisent aussi quand on verse du sulfhydrate ammonique dans les dissolutions neutres de ces oxides métalliques. Ainsi donc, pour précipiter un oxide métallique de la première classe à l'état de sulfure métallique, si sa dissolution est acide, on la rend neutre ou alcaline en y ajoutant un alcali, spécialement de l'ammoniaque ; car un excès d'alcali n'empêche point la précipitation du sulfure métallique, après quoi on y verse du sulfhydrate ammonique. Lors même que l'oxide métallique vient à être précipité par l'excès d'alcali, il ne s'en convertit pas moins complètement et facilement en sulfure métallique, dès qu'on ajoute une suffisante quantité de sulfhydrate ammonique. On peut, dans ce cas, employer un assez grand excès de sulfhydrate ammonique, sans que pour cela le sulfure métallique produit se dissolve. La plupart des oxides métalliques de la première classe ne sont point précipités par le gaz sulfide hydrique du plus grand nombre de leurs dissolutions neutres, parce qu'en même temps que le sulfure métallique se forme, l'acide avec lequel l'oxide métallique était combiné, se trouve mis en liberté et dissout le sulfure à mesure qu'il se produit. Lorsque ces oxides métalliques sont unis à des acides très faibles, on peut, avec le sulfide hydrique, précipiter de leurs dissolutions neutres un peu de sulfure métallique. Quelques oxides métalliques de la première classe, dont les sulfures métalliques se dissolvent difficilement dans les acides, sont partiellement précipités, à l'état de sulfure métallique, de leurs dissolutions neutres, par le sulfide hydrique, mais la précipitation cesse aussitôt que la formation du sulfure a mis en liberté une quantité suffisante

d'acide, celui-ci s'opposant alors à ce qu'il se produise davantage de sulfure. Les dissolutions des sels zinciques neutres sont dans ce dernier cas.

Les sulfures métalliques de la seconde classe sont des combinaisons de soufre avec les métaux des oxides de la seconde classe, c'est-à-dire des oxides que le gaz sulfide hydrique précipite de leurs dissolutions acides. Lorsqu'un oxide métallique de la seconde classe est précipité de sa dissolution acide, à l'état de sulfure métallique, par le gaz sulfide hydrique, le précipité de sulfure qui s'est formé en premier lieu ne se distingue pas, la plupart du temps, de celui qui a lieu plus tard, quand la liqueur est sur le point de se trouver saturée de sulfide hydrique, parce que, dans le plus grand nombre de cas, le sulfure métallique précipité d'abord ne contracte pas de combinaison avec l'oxide métallique non encore décomposé. Mais cette règle souffre une exception pour ce qui concerne les dissolutions de l'oxide mercurique, ainsi que celles du chlorure, du bromure et du fluorure mercuriques. Quand on fait passer une petite quantité de gaz sulfide hydrique à travers ces dissolutions, il se forme un précipité blanc. On voit bien paraître, à la surface de la liqueur, dans l'endroit où crèvent les bulles du gaz sulfide hydrique, un précipité noir de sulfure mercurique, mais ce précipité redevient parfaitement blanc quand on le délaie dans le liquide, pourvu que celui-ci contienne encore beaucoup de sel mercurique non décomposé. Ce précipité blanc reste long-temps suspendu dans la liqueur; il est formé par une combinaison insoluble du sulfure mercurique produit avec du sel mercurique non encore décomposé. Si l'on continue encore pendant quelque temps à faire passer du gaz sulfide hydrique à travers la liqueur, on obtient, en remuant cette dernière, un mélange d'un précipité blanc et d'un précipité noir; mais si enfin on fait passer du gaz sulfide hydrique en excès dans la dissolution, le précipité devient d'un noir pur et pesant; il est alors composé de sulfure mercurique pur (p. 39).

Parmi les oxides métalliques de la seconde classe, ceux qui constituent des bases puissantes sont plus facilement et plus rapidement précipités de leurs dissolutions, à l'état de sulfures métalliques, par le gaz sulfide hydrique, que ceux qui agissent comme acides. Ceux-ci ne sont complètement précipités de leur dissolution saturée de sulfide hydrique que quand on laisse la liqueur en repos jusqu'à ce qu'elle ait presque entièrement perdu l'odeur du sulfide hydrique; cependant la précipitation s'opère avec plus de rapidité lorsqu'on chauffe le liquide. Ici se rangent les dissolutions de l'oxide stannique, des différens degrés d'oxidation de l'antimoine, de l'arsenic, etc.

Une grande partie des oxides métalliques de la seconde classe sont complètement précipités de leurs dissolutions neutres ou alcalines, à l'état de sulfures métalliques, par le sulfhydrate ammonique, et la plupart de ces sulfures ne se dissolvent point dans un excès du réactif, même lorsque l'oxide est très-soluble dans l'ammoniaque. C'est ainsi que le sulfhydrate ammonique précipite complètement les oxides métalliques, à l'état de sulfures métalliques, des dissolutions des sels argentiques et cuivriques dans un excès d'ammoniaque.

D'autres oxides métalliques de la seconde classe, au contraire, ceux surtout qui se comportent plutôt comme acides que comme bases, ne peuvent point être précipités complètement de leurs dissolutions neutres ou alcalines par le sulfhydrate ammonique, parce que les sulfures métalliques qui se forment de cette manière sont plus ou moins solubles dans un excès du réactif. Sous ce rapport les sulfures métalliques de la seconde classe peuvent encore être partagés en deux sections : ceux qui se dissolvent dans un excès de sulfhydrate ammonique, et ceux qui ne s'y dissolvent point. Ces deux divisions sont également applicables aux oxides métalliques de la seconde classe. Déjà, dans ce qui précède, j'ai indiqué, en parlant de chaque combinaison d'un oxide métallique avec du soufre, la manière dont elle se comporte à l'égard d'un excès de sulfhydrate ammonique; cependant comme il est de la plus haute importance, dans les analyses chimiques, de connaître très-exactement ces réactifs, j'en donnerai encore ci-après un aperçu sommaire.

La solubilité de certains sulfures métalliques dans un excès de sulfhydrate ammonique dépend d'une affinité de ces deux corps l'un pour l'autre, semblable à celle que les oxacides ont pour les oxibases, ou le fluoride silicique, le fluoride borique et quelques autres combinaisons de fluor, pour les fluorures métalliques basiques. Les substances que les combinaisons du soufre avec des métaux dont les oxides jouent le rôle d'acides forment en s'unissant soit au sulfhydrate ammonique, soit aux combinaisons du soufre avec des métaux dont les oxides jouent le rôle de bases, ressemblent, sous le point de vue de leur composition, aux oxisels, ou aux fluosilicates et aux fluoborates métalliques. La découverte en est due à *Berzélius*, qui leur a donné le nom de *sulfosels*. Ce sont principalement les combinaisons du soufre avec l'arsenic, le tungstène, le molybdène, l'antimoine, l'étain et le tellure, qui, avec les sulfures des métaux basiques, produisent ces combinaisons salines, dont un grand nombre peuvent être obtenues cristallisées et contenant de l'eau de cristallisation. Les sulfosels qui ont pour base un sulfure alcalin ou un sulfure d'une terre alcaline, sont ordinairement solubles dans l'eau, tandis que ceux qui contiennent des sulfures de métaux proprement dits semblent être généralement insolubles dans ce liquide.

Les plus importans des sulfosels mis en évidence jusqu'à ce jour sont les suivans :

Sulfarséniates. Ils contiennent le sulfide arsénique, c'est-à-dire le degré de sulfuration de l'arsenic qui correspond à l'acide arsénique par sa composition. Voici quelles sont leurs propriétés, d'après *Berzelius*. Leur couleur varie : ceux qui ont pour base des sulfures métalliques alcalins sont d'un jaune citron à l'état anhydre, et incolores ou seulement jaunâtres lorsqu'ils contiennent de l'eau de cristallisation. Leur saveur est hépatique, et ils ont un arrière-goût extrêmement désagréable. L'acide hydrochlorique étendu et d'autres acides les décomposent, lorsque le sulfure métallique basique qu'ils contiennent est facilement décomposable par ces acides ; il se dégage alors du gaz sulfide hydrique, tandis que le sulfide arsénique se dépose sous la forme d'un précipité jaune ; cependant le sulfide ne se dépose en totalité que quand la liqueur est restée long-temps tranquille, ou lorsqu'on la fait chauffer. Si l'on décompose par un acide une dissolution très étendue d'un sulfarséniate, il ne se produit point d'effervescence, et la liqueur exhale seulement l'odeur du sulfide hydrique. Il se précipite du sulfide arsénique même quand on fait passer un courant de gaz acide carbonique dans la dissolution de ces sels.

Ceux des sulfarséniates qui sont formés par les métaux des alcalis, des terres alcalines, de la glucine et de l'yttria, ainsi que par un petit nombre de métaux proprement dits, se dissolvent dans l'eau, tandis que les autres y sont insolubles. Les dissolutions de ces sels sont décomposées par l'alcool ; il se précipite un sous-sel, et il reste en dissolution un sel contenant le double de sulfide arsénique. Si, en distillant la liqueur filtrée, on lui enlève la moitié ou un peu plus de son alcool, il se dépose, par le refroidissement, des paillettes cristallines jaunes et brillantes, qui remplissent souvent toute la liqueur, quoique leur quantité en poids soit fort peu considérable. Ces paillettes cristallines fondent presque aussi facilement que du soufre. Elles contiennent le persulfure d'arsenic, ou le degré de sulfuration du métal dans lequel il y a plus de soufre que dans celui qui correspond à l'acide arsénique. En continuant l'évaporation, la liqueur abandonne encore un degré de sulfuration moins élevé, qui a une couleur rouge.

Par la distillation sèche, les sulfarséniates neutres perdent une partie de leur soufre, et se transforment en sulfarsénites ; les sous-sulfarséniates, au contraire, n'éprouvent aucune altération. Quand on les chauffe au contact de l'air, ils se décomposent assez facilement, en laissant la base ou simplement à l'état d'oxide, ou combinée avec de l'acide sulfurique ; quelquefois le résidu contient aussi de l'acide arsénique. Les dissolutions de ces sels éprouvent, de la part des oxides métalliques, une décomposition dont le résultat est qu'il se forme un arséniate, qui reste en dissolution dans la liqueur, tandis qu'il se dépose un sous-sulfarséniate.

Les dissolutions concentrées des sulfarséniates se conservent assez bien à l'air libre. Mais celles qui sont étendues s'y décomposent. Cependant leur décomposition n'a lieu qu'avec lenteur, et il faut plusieurs mois pour qu'elle soit complète. La liqueur se trouble, dépose du sulfide arsénique et du soufre, et renferme ensuite, outre du sulfarséniate non encore décomposé, de l'arséniate et de l'hyposulfite, lequel, quand la décomposition est achevée, se trouve converti en sulfate.

Sulfarsénites. Ces sels renferment le sulfide arsénieux, c'est-à-dire le degré de sulfuration de l'arsenic qui correspond à l'acide arsénieux par sa composition. Suivant *Berzelius*, on ne peut les obtenir à l'état neutre et sous forme solide que par la voie sèche, parce que leurs dissolutions, lorsqu'elles sont amenées à un certain degré de concentration, se décomposent et déposent une poudre brune, qui est un sulfhyparsénite, tandis qu'il reste un sous-sulfarsénite dans la liqueur ; cependant la décomposition n'est complète qu'au moment où ce dernier sel cristallise. Quand on étend d'eau la liqueur, ou qu'on la fait bouillir, le précipité brun se redissout, et le sulfarsénite se reproduit. Cette décomposition a lieu également lorsqu'on traite par une petite quantité d'eau le sel préparé par la voie sèche, de même aussi que quand on verse dans une dissolution étendue de sulfarsénite, de l'alcool, dont la présence détermine la précipitation d'un sous-sel, qui subit ensuite la décomposition dont il vient d'être parlé, et devient noir en peu d'instans. Quand on verse de l'alcool dans les dissolutions des sous-sulfarsénites barytique, calcique et ammonique, la décomposition du sous-sel précipité n'a point lieu ; elle ne s'opère que quand la dissolution renferme, soit un sel neutre, soit un sel contenant du sulfide arsénieux en excès.

Les sulfarsénites à base alcaline ne se décomposent point à la distillation sèche ; la sulfobase alcaline peut aussi retenir, à la chaleur rouge, plusieurs fois autant de sulfide arsénieux qu'il en faut pour la saturer. Les autres sulfarsénites sont décomposés par la distillation sèche ; il distille du sulfide arsénieux, et il reste, tantôt un sous-sel, tantôt aussi la sulfobase seule.

Les sulfarsénites se comportent comme les sulfarséniates avec les oxides métalliques, avec les acides, à l'air, et quand on les fait rougir à l'air libre.

Sulfhyparsénites. Ils contiennent le sulfide hyparsénieux, c'est-à-dire le sulfure d'arsenic rouge, qui ne correspond à aucun degré d'oxidation du métal. Leur couleur est rouge ou d'un brun foncé. Suivant *Berzelius*, l'eau décompose les sulfhyparsénites neutres qui ont été préparés par la voie sèche ; il se dépose un sulfure d'arsenic noir ou brun foncé, au minimum de sulfuration, et il se dissout un sulfarsénite. La plupart de ces sels sont insolubles dans l'eau. Les acides en séparent du sulfide hyparsénieux rouge.

Sulfomolybdates. Ces sels contiennent le sulfide molybdique, c'est-à-dire le sulfure brun de molybdène, qui, pour la composition, correspond à l'acide molybdique. *Berzélius* leur assigne les propriétés suivantes. Ceux qui ont pour base des sulfures alcalins et des sulfures de terres alcalines, sont solubles dans l'eau. La dissolution, lorsqu'elle est neutre, a une belle couleur rouge; si elle contient un excès de sulfide molybdique, elle est brune, et si c'est la sulfobase qui y prédomine, elle a une couleur jaune. Les sulfomolybdates peuvent être obtenus cristallisés. Les cristaux sont bruns, ou d'un rouge rubis, ou d'un rouge rubis vus par transparence, et d'un beau vert semblable à celui des ailes de certains coléoptères, vus par réflexion. Les acides en précipitent du sulfide molybdique brun-noir, et en dégagent du gaz sulfide hydrique. Ils se décomposent à la distillation sèche: tantôt la sulfobase se combine avec une partie du soufre du sulfide molybdique, et lorsque ensuite on verse de l'eau sur ce degré supérieur de sulfuration de la base, il s'y dissout, en laissant du sulfure molybdique gris; tantôt le soufre, quand la base n'est point susceptible de passer à un degré plus élevé de sulfuration, se volatilise, et le résidu contient alors, soit une combinaison, soit seulement un mélange de sulfure molybdique gris avec la sulfobase. Les dissolutions neutres concentrées des sulfomolybdates se conservent assez bien à l'air, mais elles s'y décomposent très-promptement lorsqu'elles contiennent un excès soit de la sulfobase, soit d'une oxibase. Les dissolutions étendues des sulfomolybdates neutres acquièrent peu à peu une couleur plus foncée à l'air, une partie de la base absorbe de l'oxigène, et passe à l'état d'hyposulfite, tandis qu'il se forme dans la liqueur un sulfosel avec excès de sulfide molybdique. Ce dernier sel finit aussi par se décomposer: il se dépose du sulfide molybdique, la liqueur devient bleue, et elle contient alors l'oxibase combinée tant avec les acides du soufre qu'avec de l'acide molybdique. La couleur bleue de la liqueur est due à du molybdate molybdique. Cependant cette décomposition marche avec tant de lenteur que, pendant qu'elle s'opère, la liqueur se dessèche, et qu'on est obligé de redissoudre plusieurs fois le sel, avant qu'il soit complétement décomposé.

Hypersulfomolybdates. Ils contiennent le sulfide hypermolybdique, c'est-à-dire un degré de sulfuration du molybdène contenant deux fois autant de soufre qu'il en entre dans le sulfure molybdique, et n'ayant point de correspondant parmi les degrés d'oxidation du métal. Ces sels ont tous une couleur jaune foncée ou rouge. Ils cristallisent rarement. Ils sont insolubles dans l'eau, à l'exception de ceux qui ont une base alcaline. Ces derniers ne se dissolvent presque pas dans l'eau froide, mais ils sont dissous par l'eau bouillante, et se déposent par le refroidissement de la liqueur. La dissolution a une couleur rouge foncée. Les acides décomposent les hypersulfomolybdates. Ils dégagent du gaz sulfide hydrique, et mettent en liberté du sulfure de molybdène en flocons d'un beau rouge foncé.

Sulfotungstates. Ils contiennent le sulfide tungstique, ou le degré de sulfuration du tungstène qui correspond à l'acide tungstique. Ceux qui sont solubles ont une couleur jaune ou rouge. Leurs dissolutions se décomposent très-lentement à l'air, et peuvent être amenées à cristallisation quand on les évapore à une douce chaleur, au contact de l'air. Lorsque les dissolutions restent exposées pendant long-temps à l'air, leur couleur devient peu à peu plus claire; il se dépose alors du sulfure tungstique et du soufre, tandis qu'il reste en dissolution du tungstate et du sulfate. Lorsque la liqueur contient un excès de base, la décomposition s'opère d'une manière très-rapide.

Sulfotellurates. Ils contiennent du sulfide tellurique, c'est-à-dire un sulfure de tellure correspondant à l'oxide tellurique. Ils se dissolvent dans l'eau, lorsqu'ils ont pour base le sulfure d'un métal appartenant à un alcali ou à une terre alcaline. Les dissolutions se décomposent rapidement à l'air. Ces sels se maintiennent long-temps à l'état sec, mais la moindre humidité contribue à les décomposer; la sulfobase se convertit alors en hyposulfite et le sulfide tellurique se dépose. La plupart des sulfotellurates peuvent être rougis dans un vaisseau couvert, sans se décomposer. Mais ceux dont les bases sont faibles se décomposent à la chaleur rouge, le soufre est chassé du sulfide tellurique, et le tellure mis à nu reprend ensuite une partie du soufre de la sulfobase; il reste alors une masse douée du brillant métallique, qui est composée de tellure à l'état métallique et de sulfure métallique.

Sulfantimoniates. Ils contiennent le sulfide antimonique, c'est-à-dire un degré de sulfuration de l'antimoine correspondant à l'acide antimonique, et qui se sépare, avec dégagement de gaz sulfide hydrique, quand on les traite par les acides. Les sulfantimoniates qui ont un métal alcalin pour sulfobase, sont solubles dans l'eau et susceptibles de cristalliser. Les cristaux sont incolores ou d'une faible teinte jaunâtre, et ne donnent point de soufre à la distillation sèche. Quand on les fait rougir dans des vaisseaux clos, et qu'ensuite on expose le résidu à l'air, il se réduit en une poudre volumineuse. Lorsque les cristaux restent long-temps à l'air, ils se décomposent peu à peu, et deviennent d'un rouge brun à la surface.

Hyposulfantimonites. Ils contiennent le sulfide hypantimonieux, ou le sulfure ordinaire d'antimoine au minimum de sulfuration. On ne les a point encore produits par l'art, mais ils se rencontrent très-fréquemment cristallisés dans la nature.

Outre les combinaisons du soufre avec les métaux dont les oxides jouent le rôle d'acides,

celles qu'il contracte avec quelques autres corps peuvent aussi donner naissance à des sulfosels en s'unissant aux sulfobases métalliques. Ici se rangent principalement le sulfide hydrique et le sulfide carbonique.

Berzelius a donné le nom de *sulfhydrates* aux combinaisons que le sulfide hydrique forme avec les sulfobases métalliques. Les sulfures des métaux qui produisent les alcalis et les terres alcalines sont les seuls qui puissent former des sulfosels avec le sulfide hydrique. On obtient ces sulfhydrates en faisant passer pendant long-temps un courant de gaz sulfide hydrique à travers les dissolutions des alcalis et des terres alcalines. Le sulfhydrate ammoniaque, qu'on emploie comme réactif, appartient donc aussi à cette classe de sels, quand il a été bien préparé. Les combinaisons du sulfide hydrique avec les sulfures métalliques alcalins peuvent être rougies au feu, à l'abri du contact de l'air, sans subir de décomposition, mais les sulfhydrates barytique et strontianique abandonnent leur sulfide hydrique quand on les traite ainsi. Les sulfhydrates calcique et magnésique ne peuvent être obtenus qu'à l'état de dissolution. Les sulfhydrates ont beaucoup d'analogie avec le sulfure métallique qui leur sert de base, et ils lui ressemblent sous presque tous les rapports. On ne peut les en distinguer qu'en versant, dans leurs dissolutions concentrées, une dissolution également concentrée et neutre d'un sel zincique, manganeux ou ferreux; il se forme alors, dans les deux cas, un sulfure métallique insoluble, mais en même temps, lorsqu'on opère sur la dissolution d'un sulfhydrate, il se manifeste un dégagement de gaz sulfide hydrique, qui n'a point lieu quand l'expérience se fait sur la dissolution d'un simple sulfure métallique alcalin.

Les *sulfocarbonates* sont des combinaisons de sulfide carbonique avec des sulfobases métalliques. Mais le sulfide carbonique ne s'unit que difficilement à ces dernières. Les sels dont la base est un sulfure métallique alcalin ont une couleur jaune, qui est plus foncée que celle du foie de soufre. Leur saveur, d'abord fraîche et poivrée, est suivie d'un arrière-goût hépatique. Ils se décomposent quand on les fait rougir dans des vaisseaux clos. Les sulfocarbonates ayant pour base un sulfure métallique alcalin commencent par entrer en fusion, puis ils subissent une décomposition dont le résultat est que la sulfobase métallique se combine avec une plus grande quantité de soufre, et que du carbone se trouve mis à nu. Les sulfocarbonates qui contiennent les sulfures des terres alcalines et des métaux proprement dits, perdent leur sulfide carbonique quand on les fait rougir dans des vaisseaux clos. Les sulfocarbonates secs et leurs dissolutions concentrées ne subissent qu'un faible changement à l'air, mais les dissolutions étendues s'y décomposent avec une grande rapidité. Ces dernières se décomposent par l'ébullition, même à l'abri du contact de l'air; l'eau se décompose, il se forme un carbonate, et il se dégage du gaz sulfide hydrique. Les sulfocarbonates ayant pour bases les sulfures des métaux des alcalis et des terres alcalines se dissolvent dans l'eau; les autres sont insolubles, mais ils se dissolvent en plus ou moins grande quantité dans les dissolutions des sulfocarbonates solubles. Lorsqu'on mêle avec de l'acide hydrochlorique un sulfocarbonate soluble dans l'eau, il se sépare un corps oléagineux jaune, consistant en une combinaison de sulfide carbonique avec du sulfide hydrique qui résulte de la décomposition de la sulfobase métallique; la liqueur ressemble d'abord à du lait jaune, et il s'écoule quelque temps avant que le corps oléagineux soit rassemblé. Ce corps a été mis pour la première fois en évidence par *Zeise*.

Outre les combinaisons de soufre dont il a été parlé jusqu'ici, plusieurs autres encore ont la propriété de former des sulfosels avec les sulfobases métalliques; mais, parmi ces sels, les uns n'ont point encore été produits, et les autres n'ont pas été bien étudiés, de sorte que je ne saurais rien dire ici de leurs propriétés. En général, on peut admettre qu'un sulfure métallique insoluble qui, au moment où il vient d'être précipité, se dissout aisément dans un excès de sulfhydrate ammoniaque, est susceptible de former des sulfosels avec les sulfobases métalliques; cependant cette règle souffre plusieurs exceptions. La solubilité, dans une dissolution de potasse pure, d'un sulfure métallique insoluble qui vient d'être précipité, indique aussi déjà l'aptitude de sa part à produire des sulfosels avec les sulfobases métalliques. Ordinairement tous les sulfures métalliques qui sont solubles dans un excès de sulfhydrate ammoniaque se dissolvent aussi dans une dissolution de potasse, tandis que toutes les sulfobases métalliques sont absolument insolubles dans cette dernière, lors même que les oxides de leurs métaux s'y dissolvent avec facilité. Quand on dissout un sulfure métallique dans une solution de potasse, une partie du métal s'oxide aux dépens de la potasse, et l'oxide métallique ainsi produit se combine avec la portion de potasse qui n'a point été réduite, de manière à former un sel potassique, tandis que le potassium mis à nu donne naissance à du sulfure potassique, en s'unissant au soufre dont le métal a été oxidé, et produit un sulfosel soluble avec la portion non décomposée du sulfure métallique. La dissolution dans la potasse contient donc toujours, outre le sulfosel qui s'est formé, un oxisel, auquel il arrive souvent de se séparer de la liqueur, en raison de son peu de solubilité. Si l'on ajoute un acide étendu à une pareille dissolution d'un sulfure métallique dans une solution de potasse, le sulfure métallique se précipite de nouveau, et il ne se dégage point de gaz sulfide

hydrique : l'acide se combine alors avec la potasse, et le sulfure potassique qui s'était formé auparavant se trouve converti par l'oxide métallique en sulfure métallique et en potasse.

Quelques sulfures métalliques, comme ceux d'arsenic, d'antimoine, etc., sont solubles aussi dans un excès d'une dissolution de carbonate potassique ou sodique. Il résulte de là les mêmes produits que d'une dissolution dans la potasse pure, et il ne se dégage point d'acide carbonique, parce qu'il se forme du surcarbonate alcalin. Cependant le sulfide hypantimonieux ne se dissout dans les solutions de carbonate potassique qu'à la faveur de l'ébullition, et la plus grande partie du sulfure d'antimoine qui a été dissoute par le sulfure de potassium ou de sodium formé dans le cours de l'opération, se sépare par l'effet du refroidissement de la liqueur, à cause de son peu de solubilité à froid dans ce sulfure, l'oxide d'antimoine produit se sépare également, mais seulement plus tard. cependant il peut se mêler avec le sulfure d'antimoine précipité, quand on n'a pas eu préalablement soin de séparer ce dernier d'avec la liqueur.

La plupart des sels solubles dans l'eau et formés d'une base alcaline et d'un acide métallique que le gaz sulfide hydrique peut transformer en un sulfure métallique insoluble dans l'eau, se changent en sulfosels et restent dissous sous cette forme lorsqu'on fait passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers leurs dissolutions. Lorsqu'on ajoute un excès d'acide hydrochlorique dilué à la dissolution, le sulfure métallique insoluble se sépare avec dégagement de gaz sulfide hydrique.

L'importance dont il est, dans les analyses chimiques, de bien connaître la manière d'agir du gaz sulfide hydrique et du sulfhydrate ammonique sur les dissolutions des divers oxides métalliques, me détermine à présenter ici un aperçu sommaire des réactions auxquelles ils donnent lieu.

Ire Classe. Oxides métalliques qui ne peuvent point être précipités, à l'état de sulfures métalliques, de leurs dissolutions rendues acides, mais seulement de leurs dissolutions alcalines, par le gaz sulfide hydrique, et de leurs dissolutions neutres ou alcalines, par le sulfhydrate ammonique :

1. Oxide manganeux, de même aussi que les degrés supérieurs d'oxidation du manganèse.
2. Oxide ferreux et oxide ferrique.
3. Oxide zincique.
4. Oxide cobaltique.
5. Oxide niccolique.
6. Oxide uraneux et oxide uranique.

Le sulfhydrate ammonique précipite encore les oxides métalliques suivans de leurs dissolutions neutres, mais non à l'état de sulfures métalliques, et seulement à celui d'oxides, avec dégagement de gaz sulfide hydrique :

1. Alumine.
2. Glucine.
3. Thorine.
4. Yttria.
5. Oxide céreux.
6. Zircone.
7. Acide titanique.
8. Oxide chromique ?
9. Acide tantalique.

Les dissolutions des alcalis purs et des terres alcalines sont converties en sulfures métalliques par le gaz sulfide hydrique ; mais la nouvelle combinaison reste dissoute, soit à l'état de sulfure, soit à celui de sulfhydrate. Les dissolutions neutres des sels produits par les alcalis et par les terres alcalines n'éprouvent aucune altération de la part du gaz sulfide hydrique.

IIe classe. Oxides métalliques que le gaz sulfide hydrique peut précipiter, à l'état de sulfures métalliques, de leurs dissolutions étendues rendues acides :

Ire *Section*. Oxides métalliques qui, tout à la fois, sont précipitables, à l'état de sulfures métalliques, de leurs dissolutions étendues et rendues acides, par le gaz sulfide hydrique, et de leurs dissolutions neutres ou alcalines, par le sulfhydrate ammonique, et qui sont insolubles dans un excès de ce dernier réactif :

1. Oxide cadmique.
2. Oxide plombique.
3. Oxide bismuthique.
4. Oxide cuivreux et oxide cuivrique.
5. Oxide argentique.
6. Oxide mercureux et oxide mercurique.
7. Oxide palladeux.
8. Oxide rhodique.
9. Oxide osmique.

IIe *Section*. Oxides métalliques que le gaz sulfide hydrique précipite, à l'état de sulfures métalliques, quoique souvent après un assez long espace de temps seulement (p. 121), de leurs dissolutions étendues et rendues acides, et qu'au contraire ni ce gaz ni le sulfhydrate ammonique ne peuvent précipiter complètement de leurs dissolutions neutres ou alcalines, parce que les sulfures de leurs métaux sont plus ou moins solubles dans un excès de sulfhydrate ammonique, dissolution de laquelle on peut les précipiter toujours, à l'état de sulfures métalliques, en y versant un acide étendu :

1. Oxide platineux et oxide platinique.
2. Oxide iridique.
3. Oxide aurique.
4. Oxide stanneux et oxide stannique.
5. Oxide antimonique, acide antimonieux et acide antimonique.
6. Oxide molybdeux, oxide molybdique et acide molybdique.
7. Acide tungstique.

8. Oxide vanadique et acide vanadique.

9. Oxide tellurique.

10. Acide sélénieux.

11. Acide arsénieux et acide arsénique.

L'oxide stanneux fait partie, à proprement parler, de la première section; cependant, comme le sulfhydrate ammonique contient toujours du soufre en excès, un grand excès de ce réactif le convertit en sulfure stannique, qui, par conséquent, se dissout dans le sulfhydrate ammonique (p. 80). L'acide tungstique ne devrait pas non plus, rigoureusement parlant, être rangé ici, parce que sa dissolution dans le sulfhydrate ammonique est presque la seule dans laquelle les acides étendus puissent faire naître un précipité de sulfure tungstique, auquel ne donne point lieu le gaz sulfide hydrique dirigé à travers ses dissolutions acides (p. 87). L'acide vanadique et l'oxide vanadique ne sont, à proprement parler, non plus précipités sous forme de sulfure vanadique que de leurs dissolutions dans le sulfhydrate ammonique et au moyen de l'acide hydrochlorique (p. 85 et 88).

On ne peut pas comprendre au nombre des oxides de cette classe ceux dans les dissolutions desquels le gaz sulfide hydrique détermine une désoxidation, et par suite un dépôt de soufre, comme il arrive dans les dissolutions de l'oxide ferrique, de l'acide chromique, de l'acide chlorique, de l'acide bromique, de l'acide iodique et de l'acide sulfureux.

A peine est-il nécessaire de faire remarquer que les dissolutions des chlorures, bromures, iodures et fluorures métalliques se comportent avec le sulfide hydrique de même que celles des oxides correspondans.

Les sulfures métalliques se comportent tous d'une manière caractéristique au chalumeau. Lorsqu'on les chauffe à la flamme du chalumeau, sur du charbon, ou dans un tube de verre ouvert aux deux bouts, tous dégagent de l'acide sulfureux, dont les plus petites quantités se reconnaissent fort aisément à leur odeur. Quand on les chauffe dans un tube ouvert, et qu'on introduit un papier de Fernambouc imbibé d'eau dans la partie supérieure du tube, ce papier blanchit, quelque faible même que soit la quantité d'acide sulfureux qui se dégage (p. 58). Il faut surtout ne point négliger cette épreuve lorsqu'on examine des substances qui contiennent du sulfure d'antimoine, parce qu'alors la faible odeur de l'oxide antimonique pourrait rendre celle de l'acide sulfureux moins sensible. Souvent alors il se sublime en même temps du soufre, mais fréquemment aussi il ne s'en sublime point, ce qui dépend du plus ou moins d'inclinaison donnée au tube pendant qu'on le chauffe. Les substances qui contiennent des sulfures métalliques se comportent de même que les sulfates avec une perle d'acide silicique et de soude (p. 89); cependant si le métal uni au soufre devait colorer cette perle, on peut encore, à l'aide du chalumeau, acquérir d'une autre manière une certitude absolue de la présence du soufre; on fait alors fondre la substance sur du charbon avec de la soude, et on la met ensuite sur une feuille d'argent, où on l'humecte; si elle contenait un sulfure métallique, l'argent se trouve taché en noir ou en jaune foncé (p. 89).

Lorsqu'en essayant les sulfures métalliques au chalumeau, on a principalement en vue de découvrir le métal, il faut, dans la plupart des cas, chasser le plus complétement possible le soufre au moyen du grillage. On prend en conséquence, pour pièces d'essai, des lames minces des sulfures métalliques naturels, parce que l'air a plus de prise sur ces lames, et l'on évite les masses rondes et épaisses. On commence aussi par leur donner un feu doux, qui ne soit pas capable de les fondre; si la fusion a lieu, ce que l'on a de mieux à faire est de choisir une autre pièce d'essai, ou de réduire en poudre la masse fondue. Lorsque le grillage a été poussé jusqu'à un certain point, quelques sulfures n'ont plus la faculté de fondre, on peut alors donner un feu plus vif, afin de décomposer le sulfate qui se forme ordinairement pendant l'opération. Ce grillage s'exécute très-bien sur du charbon.

Ce n'est que quand le grillage est terminé, qu'on peut se servir avec avantage des réactions produites par les flux. C'est surtout lorsqu'on doit recourir à la soude pour opérer la réduction de l'oxide métallique produit, qu'il importe d'expulser autant que possible tout le soufre, car sans cela il se reproduit des sulfures métalliques, qui ne sont point aussi faciles à reconnaître que les métaux eux-mêmes, ou qui se dissolvent dans le sulfure sodique produit, et sont entraînés par l'eau pendant le lavage (*Berzélius*, sur l'emploi du chalumeau, pag. 140).

Les sulfures métalliques sont fixes, à l'abri du contact de l'air, quand les métaux qu'ils contiennent ne sont point volatils. Les métaux volatils, au contraire, forment des sulfures métalliques volatils. Cependant ceux-ci paraissent souvent n'avoir pas autant de volatilité que les métaux qu'ils renferment. C'est ce qui a lieu pour les sulfures de mercure, d'arsenic et de sélénium.

Quand on les fait rougir à l'abri du contact de l'air, plusieurs degrés supérieurs de sulfuration des métaux perdent une partie de leur soufre, et se convertissent en degrés inférieurs de sulfuration. Cependant il est difficile d'expulser l'excès de soufre assez complétement pour que les degrés inférieurs de sulfuration restent bien purs. Les degrés supérieurs de sulfuration du fer (pyrite), du cuivre, de l'étain (or mussif) et de l'antimoine sont dans ce cas. Calcinés à l'air, la plupart des sulfures métalliques se convertissent en sous-sulfates. J'ai déjà indiqué précédemment la manière dont les sulfosels se comportent à une haute température.

Les sulfures métalliques n'ont pas beaucoup

de ressemblance les uns avec les autres à l'extérieur. Quelques-uns de ceux qu'on rencontre dans la nature jouissent de l'éclat métallique, comme des métaux eux-mêmes, d'autres n'ont point ce brillant. Ceux que l'art a produits par la voie humide, ont souvent, malgré l'identité parfaite de leur composition, une toute autre couleur que ceux qui se trouvent dans la nature et que ceux qui ont été obtenus par la voie sèche. Ainsi, par exemple, le sulfure d'antimoine, soit naturel, soit produit par la voie sèche, a une couleur noire et le brillant métallique, tandis que celui qu'on obtient par la voie humide est rouge et sans éclat. Beaucoup de sulfures métalliques préparés par la voie humide, surtout parmi ceux qu'on fait naître en versant du sulfhydrate ammonique dans des dissolutions neutres ou alcalines, absorbent l'oxigène de l'air avec une facilité extraordinaire, ce qui n'arrive point à ceux qu'on rencontre dans la nature. Voilà pourquoi le sulfure de fer, qui est noir au moment de sa précipitation, devient déjà d'un brun rouge sur le filtre, le sulfure de manganèse se colore en brun, etc.

—

Le sulfide hydrique est si facile à reconnaître par son odeur, qu'à peine a-t-on besoin d'un autre moyen pour s'assurer de sa présence, même lorsqu'il n'existe qu'en petite quantité. On pourrait d'ailleurs acquérir cette conviction par le précipité qui aurait lieu en versant dans sa dissolution celle d'un oxide métallique, et, de préférence à toute autre, une dissolution d'oxide plombique. On peut aussi le reconnaître à la couleur brune qu'il fait prendre au papier imbibé d'une dissolution d'oxide plombique. Lorsqu'on soupçonne l'existence du gaz sulfide hydrique dans un mélange gazeux, on y suspend un papier imbibé de cette liqueur. Les sulfures métalliques sont déjà faciles à reconnaître au moyen du chalumeau.

—

La présence de *substances organiques* change moins l'action du gaz sulfide hydrique et du sulfhydrate ammonique sur les oxides métalliques, qu'elle ne fait à l'égard d'autres réactifs. Aussi l'importance de ces deux réactifs est-elle accrue par le pouvoir qu'ils ont de donner encore des résultats précis lorsque les autres ne fournissent plus que des indications trompeuses. Cependant quelques substances organiques dissoutes dans l'eau, peuvent donner avec le gaz sulfide hydrique des précipités qui ont de la ressemblance avec certains sulfures métalliques préparés par la voie humide (p. 100.)

6. ACIDE HYDROSÉLÉNIQUE.

A l'état de pureté, le sélénide hydrique forme un gaz incolore. Il a une odeur très-désagréable, qui ressemble parfaitement à celle du gaz sulfide hydrique, mais qui agit de la manière la plus violente sur la trachée-artère et les organes respiratoires. Ce gaz est facilement décomposé par les substances organiques humides, que le sélénium mis à nu colore en rouge, non pas seulement à la surface, mais même jusque dans leur intérieur, principalement lorsqu'elles sont très-poreuses. Il paraît être plus soluble dans l'eau que le gaz sulfide hydrique. La dissolution est incolore : cependant, à l'air, elle prend une teinte rougeâtre, produite par du sélénium mis à nu. Du reste, elle a la plus grande ressemblance avec la dissolution aqueuse du sulfide hydrique. Elle rougit le papier de tournesol, et elle a une saveur hépatique.

Le sélénide hydrique forme avec les oxides métalliques des composés appelés *séléniures métalliques*. Ce gaz paraît précipiter les divers oxides métalliques de leurs dissolutions de la même manière que le fait le sulfide hydrique, cependant les oxides du fer sont, à ce qu'il semble, précipités par lui-même de leur dissolution neutre.

Les séléniures métalliques ont beaucoup de ressemblance avec les sulfures correspondans, sous le rapport de leurs propriétés et de la manière dont ils se comportent avec les réactifs. Cette analogie s'étend jusqu'à ceux qui existent dans la nature. Ils diffèrent des sulfures métalliques et de toutes les autres substances, principalement par les phénomènes qu'ils présentent au chalumeau. Lorsqu'on les chauffe à la flamme extérieure, ils répandent une odeur très-forte et répugnante de raifort pourri. Cette odeur est tellement caractéristique, qu'elle suffit pour trahir la présence des moindres traces de sélénium. Avec le verre d'acide silicique et de soude, ils offrent les mêmes réactions que les sulfures métalliques, seulement la couleur rouge ou brune qu'ils communiquent à ce verre, disparaît plus aisément par une insufflation prolongée. Quand on les traite avec de la soude, sur du charbon, à la flamme intérieure du chalumeau, qu'on jette la masse sur une feuille d'argent, et qu'on l'humecte, ils produisent, comme les sulfures métalliques, une tache noire ou brune.

Lorsqu'on chauffe les séléniures métalliques dans un tube de verre ouvert aux deux extrémités, il est souvent facile, en inclinant convenablement le tube, de sublimer une partie du sélénium à l'état métallique et avec une couleur rouge, tandis que les autres substances s'oxident. Très-souvent alors cependant il se forme aussi de l'acide sélénieux, qui se dépose, sous la forme d'un réseau cristallin, dans les parties les moins chaudes du tube. Si le séléniure métallique est accompagné d'un sulfure métallique, il arrive souvent qu'en opérant ainsi, le sélénium se sublime seul, tandis que le soufre se dégage sous la forme d'acide sulfureux. Le sulfure d'arse-

nic se sublime quelquefois avec toutes les apparences du sélénium; mais, quand on le traite avec de la soude, sur du charbon, il répand l'odeur de l'arsenic, et non pas celle du sélénium. (*Berzélius* : sur l'emploi du chalumeau, p. 152).

Le sulfide sélénique ne forme pas de sulfosels avec les sulfobases métalliques; mais les sélénibases métalliques produisent des *séléniosels* en s'unissant aux combinaisons de sélénium avec les métaux dont les oxides jouent le rôle d'acides.

—

Les moindres quantités de séléniures métalliques se reconnaissent aisément à l'odeur que ces composés exhalent au chalumeau.

7. ACIDE HYDROTELLURIQUE.

Le telluride hydrique, à l'état de pureté, est gazeux, et son odeur ressemble à celle du gaz sulfide hydrique. Il rougit le papier de tournesol, et se dissout dans l'eau. La dissolution est incolore, mais lorsqu'on la met en contact avec l'air, du tellure s'y dépose avec une couleur brune.

Le telluride hydrique forme, avec les oxides métalliques, des *tellurures métalliques*, qui paraissent jouir de propriétés semblables à celles des sulfures métalliques, analogie à laquelle participent aussi ceux qu'on rencontre dans la nature. Cependant lorsqu'on fait digérer les tellurures métalliques avec de l'acide nitrique, le tellure ne paraît point s'oxider et se dissoudre plus tard que le métal qui est combiné avec lui. La dissolution donne souvent avec beaucoup de facilité des cristaux d'une combinaison de l'oxide métallique avec l'oxide tellurique.

Quand on grille les tellurures métalliques dans un tube de verre, à la flamme du *chalumeau*, on obtient un sublimé d'oxide tellurique (p. 87). S'il se manifeste alors une odeur de raifort, on doit en conclure que le tellurure contenait du sélénium.

8. ACIDE HYDROCYANIQUE.

L'acide hydrocyanique est un hydracide à radical composé. Il résulte d'une combinaison de cyanogène (nitrure de carbone) et d'hydrogène. Quoiqu'il fasse partie, à proprement parler, de la série des substances dites organiques, et qu'on ne puisse le produire qu'à l'aide de ces substances, cependant la haute importance du rôle qu'il joue exige que nous rapportions ici, par forme d'appendice, celles de ses propriétés à l'aide desquelles on peut aisément le reconnaître et le distinguer d'autres substances.

A l'état de pureté, l'acide hydrocyanique constitue un liquide incolore, entièrement volatil, qui a une odeur particulière et très-forte. Son odeur est ordinairement comparée à celle de l'eau distillée d'amandes amères, dans laquelle il existe; mais elle n'est pas, à beaucoup près, aussi agréable que cette dernière : loin de là, elle est au contraire désagréable, et quand l'acide est pur, elle est irritante et enivrante au plus haut degré. L'acide hydrocyanique pur devient solide à un grand froid, comme il est déjà très-volatil à une basse température, il produit en s'évaporant un froid assez intense pour se solidifier. Il se décompose même à l'abri de l'air atmosphérique : la décomposition s'accomplit tantôt rapidement, et tantôt aussi avec lenteur. L'acide se colore d'abord en rougeâtre, il finit par devenir d'un brun foncé, et il se dépose alors une matière charbonneuse; en même temps il se forme aussi de l'ammoniaque, qui se combine avec l'acide non décomposé. L'acide pur se dissout facilement, et en toutes proportions, dans l'eau : la dissolution exhale une odeur semblable à la sienne, plus faible seulement, à proportion de la quantité d'eau avec laquelle l'acide s'y trouve combiné.

Traité par l'*acide hydrochlorique* concentré, l'acide hydrocyanique se décompose et se prend bientôt en une masse cristalline, qui, suivant *Pelouze*, consiste en chlorure ammonique et en acide formique.

L'*acide sulfurique* opère de la même manière, mais plus lentement et avec plus de difficulté, la décomposition de l'acide hydrocyanique en le transformant en sulfate ammoniacal et en acide formique. Mais lorsqu'on a employé l'acide sulfurique en excès et non à l'état dilué, cet acide convertit l'acide formique en oxide de carbone et en eau.

L'acide hydrocyanique forme, avec les oxides métalliques, des composés appelés *cyanures métalliques*. L'acide hydrocyanique a une forte affinité pour quelques oxides métalliques, ou plutôt le cyanogène pour quelques métaux. L'affinité pour d'autres est au contraire assez faible, de manière que les cyanures qui en résultent se décomposent avec beaucoup de facilité. Dans cette dernière catégorie se rangent les combinaisons de cyanogène avec les métaux des alcalis et des terres alcalines. Quoique ces combinaisons ne subissent point de décomposition quand on les fait rougir dans des vaisseaux clos, cependant leurs dissolutions, qui réagissent toujours à la manière des alcalis, ne tardent point à se décomposer lorsqu'on les laisse exposées à l'air, surtout en les chauffant. Dans cette décomposition, le cyanogène et l'eau se convertissent réciproquement en ammoniaque et en formiate ammoniacal. Les cyanures des métaux alcalins contenant un excès d'alcali se décomposent aussi par la calcination en ammoniaque et en formiate alcalin qui, à une chaleur plus forte, se transforme en carbonate alcalin et en gaz hydrogène au moyen de l'eau contenue dans l'alcali. Parmi les combinaisons de cyanogène avec les métaux proprement dits, au contraire, il y en a beaucoup qui souvent ne sont point décomposées, même par des acides forts. Dans le nombre, on distingue le cyanure

argentique, le cyanure mercurique, etc., qui résistent à l'action des acides nitrique et sulfurique. Les cyanures métalliques paraissent être décomposables pour la plupart, mais non pas tous cependant, par l'acide hydrochlorique, qui les convertit en chlorures métalliques, et met en liberté de l'acide hydrocyanique; seulement il faut éviter dans cette opération l'emploi d'un excès d'acide hydrochlorique, qui décomposerait l'acide hydrocyanique de la manière rapportée ci-dessus.

Celui des caractères de l'acide hydrocyanique qui trahit le mieux sa présence, est l'odeur qu'il exhale; cependant on peut aussi le reconnaître au moyen des réactifs suivans.

Une dissolution de *nitrate argentique* produit sur-le-champ, dans une dissolution d'acide hydrocyanique pur, un précipité blanc, qui se sépare aisément lorsqu'on remue la liqueur, est insoluble dans l'acide nitrique étendu, mais se dissout dans l'ammoniaque libre. L'odeur de l'acide hydrocyanique disparaît par l'addition de la dissolution argentique. Le précipité de cyanure argentique est presque insoluble dans l'eau. Quand on précipite du nitrate argentique par un grand excès d'acide hydrocyanique, de manière que le tout exhale fortement l'odeur de ce dernier, la liqueur séparée du cyanure argentique par la filtration ne fait plus, si l'on y verse ensuite de l'acide hydrochlorique, que prendre une teinte opaline, et ne donne point un précipité abondant de chlorure argentique. Au contraire, le cyanure argentique n'est point insoluble dans un excès de la dissolution de nitrate argentique, mais celle-ci paraît n'en pas dissoudre la moindre parcelle lorsqu'elle est suffisamment étendue. Le cyanure argentique se dissout complètement dans une solution de cyanure potassique; cependant l'acide nitrique étendu le précipite ensuite de cette dissolution, en décomposant le cyanure potassique. L'acide hydrocyanique contenu dans l'eau distillée d'amandes amères, est également précipité par le nitrate argentique, mais l'odeur particulière à cette eau ne disparaît point par là. La dissolution de nitrate argentique détermine un précipité de cyanure argentique dans celles des cyanures métalliques, principalement lorsqu'on les a rendues acides en y ajoutant un peu d'acide nitrique étendu.

Versé dans une dissolution de *nitrate mercureux*, l'acide hydrocyanique opère sur-le-champ la réduction de l'oxide mercureux; du mercure métallique se précipite, tandis que du cyanure mercurique reste en dissolution. L'eau distillée d'amandes amères détermine également cette réduction de l'oxide mercureux.

Quand on verse de l'acide hydrocyanique dans une dissolution de *sulfate cuivrique*, aucun changement n'arrive; mais si l'on ajoute ensuite une dissolution de potasse, puis de l'acide hydrochlorique étendu, cet acide dissout le précipité déterminé par la potasse, et ne laisse subsister qu'un trouble laiteux. Ce trouble, qui se rassemble au bout d'un certain laps de temps, constitue un précipité blanc peu considérable, qui est composé de cyanure cuivreux.

Une dissolution d'oxide *ferreux* ou d'oxide *ferrique* n'éprouve aucun changement de la part de l'acide hydrocyanique. Cependant, si l'on ajoute un peu d'alcali à ce dernier acide, alors ordinairement il détermine un précipité dans les dissolutions de fer. Si l'on opère sur une dissolution ferrique, il s'en produit un d'une couleur rouge-brune franche, qui ne consiste qu'en oxide ferrique, et qui se dissout complètement dans l'acide hydrochlorique étendu; si l'on agit sur une dissolution ferreuse, contenant aussi de l'oxide ferrique, le précipité qui prend naissance est ordinairement d'un vert bleu. Quand on verse de l'acide hydrochlorique étendu sur ce précipité vert, l'excès d'oxide ferreux et l'oxide ferrique se dissolvent, et il reste un précipité bleu (bleu de Prusse), qui souvent n'est rassemblé complètement qu'au bout d'un assez long espace de temps, et qui a quelquefois une teinte verdâtre. Pour découvrir de cette manière l'acide hydrocyanique, ce qu'il y a de mieux à faire, c'est d'employer une dissolution de sulfate ferreux ordinaire, qu'on a laissée pendant un court espace de temps exposée à l'action de l'air, afin qu'il s'y forme une suffisante quantité d'oxide ferrique. C'est là la méthode à laquelle on a recours le plus ordinairement pour trouver l'acide hydrocyanique sans craindre de commettre d'erreur. Les dissolutions des cyanures métalliques alcalins sont également converties en bleu de Prusse par une dissolution de fer contenant à la fois de l'oxide ferreux et de l'oxide ferrique; cependant comme ces dissolutions contiennent ordinairement un excès d'alcali, il est bon aussi, dans ce cas, après qu'on a versé la dissolution de fer, d'ajouter un peu d'acide hydrochlorique étendu. Les dissolutions d'autres cyanures métalliques, par exemple, celle du cyanure mercurique, ne sont point précipitées par les dissolutions de fer. L'acide hydrocyanique dissous dans l'eau obtenue par la distillation de plusieurs végétaux qui contiennent cet acide, comme, par exemple, celle d'amandes amères, celle de laurier-cerise, etc., peut également produire du bleu de Prusse par le procédé qui vient d'être indiqué; cependant, l'odeur caractéristique de ces eaux ne s'efface point à l'apparition du précipité.

Les dissolutions des sels mercuriques, plombiques et barytiques ne produisent pas de précipité dans celle d'acide hydrocyanique.

Les cyanures métalliques des alcalis et des terres alcalines ne se décomposent point, comme il a déjà été dit précédemment, lorsqu'on les fait rougir. Les combinaisons du cyanogène avec les métaux proprement dits se décomposent de diverses manières à une température élevée. Quelques-unes, lorsqu'on les chauffe à l'abri du contact de l'air, se convertissent en carbures métal-

lique, tandis que du gaz nitrogène se dégage, et si la chaleur n'a pas été trop forte, ces carbures sont pyrophoriques, c'est ce qui arrive aux cyanures plombique et zincique. D'autres cyanures métalliques dégagent du gaz cyanogène, quand on les chauffe, et laissent du métal pur, ce cas est celui du cyanure argentique sec, du cyanure mercurique, etc. La plupart, au contraire, donnent du gaz cyanogène et du gaz nitrogène, et laissent un mélange de métal à l'état régulin et de carbure métallique.

Le cyanogène qui se dégage dans ces opérations, est un gaz incolore, qui a une odeur piquante, particulière et différente de celle de l'acide hydrocyanique. On peut, par la pression, le condenser en un liquide incolore. Lorsqu'on y met le feu, il brûle avec une flamme bleuâtre, qui a une teinte de rouge. L'eau le dissout, mais en quantité peu considérable; la dissolution a la même odeur que le gaz. Le mercure n'absorbe pas le gaz cyanogène, mais ce gaz est absorbé par les dissolutions des alcalis, avec lesquelles il forme des liqueurs brunes.

Les cyanures métalliques, de même que les sulfures et fluorures métalliques, produisent des combinaisons doubles en s'unissant les uns avec les autres. Ces composés ne se forment point directement par la combinaison des cyanures de métaux dont les oxides jouent le rôle d'acides puissans avec ceux des métaux dont les oxides constituent des bases, mais ce sont principalement les cyanures ferreux et ferrique qui se combinent avec d'autres cyanures métalliques, cependant les combinaisons du cyanogène avec le zinc, le manganèse, le cobalt, le nickel, le cuivre (cyanure cuivreux et cyanure cuivrique), le mercure, l'argent, l'or, le platine et le palladium, produisent également des cyanures doubles avec d'autres cyanures métalliques, principalement avec les cyanures alcalins. Le cyanure ferreux est une masse blanche, qui absorbe rapidement l'oxygène atmosphérique, et devient en peu de temps bleu à l'air, par la formation de bleu de Prusse. Le cyanure ferrique n'est point connu à l'état de pureté, mais les cyanures doubles que lui et le cyanure ferreux forment avec d'autres cyanures métalliques, sont les plus importantes et les plus connues de toutes ces combinaisons.

Parmi les cyanures *ferroso-métalliques*, ceux qui doivent naissance aux cyanures des métaux des alcalis et des terres alcalines, sont solubles dans l'eau. Ceux que forment les cyanures des métaux des terres et des métaux proprement dits, sont pour la plupart insolubles dans ce liquide, et ne se dissolvent ordinairement pas non plus dans les acides libres. La dissolution du cyanure ferroso-potassique, au moyen de laquelle on détermine la production de ces cyanures doubles, en la versant dans les dissolutions des terres et des oxides métalliques proprement dits, n'est donc point un réactif à dédaigner pour la recherche de ces oxides. Voilà pourquoi, dans ce qui précède, lorsque j'ai parlé de la manière dont les réactifs se comportent avec les bases, j'ai décrit aussi en détail les réactions qu'une dissolution de cyanure ferroso-potassique détermine dans celles des différens oxides métalliques. Les cyanures ferroso-métalliques ayant pour base les métaux des alcalis et des terres alcalines, ont tous une couleur jaune claire quand ils sont cristallisés. Ils ne se décomposent que lentement lorsqu'on les fait rougir à l'abri du contact de l'air. Le cyanure ferreux se convertit en carbure de fer, tandis que du gaz nitrogène se dégage, le cyanure du métal alcalin, au contraire, ne se décompose point. Les cyanures ferroso-métalliques qui ont pour base les cyanures des métaux proprement dits éprouvent, quand on les chauffe à l'abri du contact de l'air, une décomposition dont le résultat est tantôt que le cyanure métallique se réduit en métal, qui reste avec le carbure de fer formé aux dépens du cyanure ferreux, et en cyanogène, qui se dégage, en même temps que du gaz nitrogène; tantôt qu'il reste un carbure métallique double, et que du gaz nitrogène seul se dégage. La présence du cyanure ferreux n'est point indiquée, dans les dissolutions des cyanures ferroso-métalliques ayant pour bases les métaux des alcalis et des terres alcalines, par les réactifs dont on se sert communément pour constater celle du fer. On serait tenté de croire que, dans ces dissolutions, le fer devrait se comporter de la même manière que dans une dissolution ferreuse; mais tous les réactifs qui ont été cités p. 24 et 30, ne produisent aucun changement dans les dissolutions des cyanures ferroso-métalliques, et il n'y a même point d'exception à faire, sous ce rapport, pour le sulfhydrate ammonique. Les seuls acides libres, principalement concentrés, font naître dans ces dissolutions, surtout quand on les chauffe avec elles, des précipités, qui d'abord sont blancs et composés de cyanure ferreux, mais qui, par le contact de l'air, ne tardent point à bleuir et à se convertir en bleu de Prusse. Dans cette opération, le cyanure métallique combiné avec le cyanure ferreux se décompose, et de l'acide hydrocyanique se dégage. Les acides même très-étendus donnent lieu à cette réaction, seulement, avec eux, elle est moins prononcée, et exige un laps de temps plus long, que quand les acides sont concentrés. Ordinairement alors, quand la dilution est portée à un haut degré, on ne voit point paraître le précipité blanc, et presque toujours il s'en dépose, avec le temps, un bleu et peu considérable. Voilà pourquoi la dissolution de cyanure ferroso-potassique n'est réellement pas un réactif bien recommandable pour les dissolutions des oxides métalliques, surtout lorsque celles-ci sont un peu acides, car la teinte des précipités diversement colorés est toujours plus ou moins modifiée par le bleu qui s'y mêle en vertu de la cause dont il vient d'être parlé. L'acide nitrique ne produit point avec le temps de coloration

blanc dans ces dissolutions, mais il leur communique lentement une couleur brune, parce que le cyanogène se décompose.

Lorsqu'on veut constater d'une manière précise la présence du fer dans les cyanures ferroso-métalliques, il faut ou les faire rougir pendant long-temps à l'air, ce qui convertit le fer en oxide ferrique qu'on peut aisément reconnaître au moyen des réactifs ordinaires, après l'avoir dissous dans un acide (p. 20), ou traiter ces sels à chaud par l'acide nitrique fumant, et ajouter ensuite de l'acide hydrochlorique, procédé à l'aide duquel on obtient également une dissolution d'oxide ferrique. On peut aussi reconnaître la dissolution du cyanure ferroso-métallique par les précipités qu'elle donne avec les dissolutions des différens oxides métalliques et surtout avec celles de l'oxide ferrique. (Page 20.)

Parmi les *cyanures ferrico-métalliques*, dont on doit la découverte à *L. Gmelin*, il n'y a non plus de solubles dans l'eau que ceux qui contiennent un cyanure d'un métal d'alcali ou de terre alcaline. Ceux-là ont une couleur rouge. Ceux qui contiennent des métaux proprement dits, sont presque tous insolubles, et chacun a sa couleur caractéristique. Tel est le motif qui m'a déterminé, en faisant connaître précédemment la manière dont les bases se comportent avec les réactifs, à exposer en détail les réactions produites par le cyanure ferrico-potassique dans les dissolutions des divers oxides métalliques. On pourrait croire que le fer se comporte comme oxide ferrique dans les dissolutions des cyanures ferrico-métalliques, mais les réactifs ordinaires n'y peuvent pas plus démontrer la présence de ce métal que dans les dissolutions ferroso-métalliques. Pour parvenir à la mettre en évidence, il faut faire rougir fortement ces combinaisons à l'air, ou les traiter par l'acide nitrique fumant et l'acide hydrochlorique. Traitées par les acides, les dissolutions des cyanures ferrico-métalliques prennent une couleur verte, et il se dépose avec le temps une petite quantité d'un précipité bleu. Voilà pourquoi le cyanure ferrico-potassique est, dans certains cas, un réactif peu recommandable, surtout lorsque les dissolutions d'oxides métalliques qu'on se propose d'essayer avec son secours sont légèrement acides. Quand on chauffe ces combinaisons à l'abri du contact de l'air, elles paraissent se convertir, par la première action de la chaleur, en cyanures ferroso-métalliques correspondans, dont la production est accompagnée d'un dégagement de gaz cyanogène et de gaz nitrogène; avec résidu d'une petite quantité de carbure de fer, une chaleur plus forte fait ensuite éprouver à ces nouveaux cyanures le genre de décomposition dont il a été parlé précédemment.

La combinaison du cyanogène et du soufre produit, avec l'hydrogène, l'acide *hydrosulfocyanique*, qui se présente sous la forme d'un liquide incolore, fortement acide, et ayant une odeur piquante, mais sans nulle analogie avec celle de l'acide hydrocyanique. Cet acide bout à peu près à la température de l'eau bouillante. L'acide hydrosulfocyanique donne avec les oxides métalliques des *sulfocyanures métalliques*, parmi lesquels ceux qui contiennent un métal alcalin sont solubles dans l'eau. Les dissolutions sont incolores. Elles se distinguent principalement en ce que, quand on y verse une dissolution d'*oxide ferrique*, il ne se produit pas de précipité, mais la liqueur prend une teinte rouge de sang si foncée, même lorsque l'oxide ferrique est en aussi petite quantité que possible, qu'on peut à juste titre considérer la dissolution de sulfocyanure potassique comme le réactif le plus sensible pour faire découvrir les moindres traces d'oxide ferrique. La dissolution du sulfocyanure potassique produit encore une couleur de sang bien manifeste avec celle d'oxide ferrique, alors même que le sulfhydrate ammonique ne teint point cette dernière en noir. La dissolution du sulfocyanure potassique ne produit point de couleur rouge avec les sels ferreux, quand on peut les obtenir parfaitement exempts d'oxide ferrique; cependant cette couleur ne tarde pas à s'y manifester si on laisse la liqueur à l'air. C'est pourquoi la teinte rouge de la liqueur disparaît quand on met de la limaille de fer dans cette dernière, et qu'on la laisse en contact avec elle pendant quelque temps. L'addition d'une petite quantité d'acides libres ne change point la couleur rouge de sang du liquide. Celle d'une plus grande quantité d'acide la rend un peu plus claire; une quantité suffisante d'acide nitrique la fait disparaître en totalité, mais seulement au bout de quelque temps, et l'addition d'une dissolution ferrique ne la fait plus reparaître. Les acides oxalique, iodique, phosphorique et arsénique détruisent également la couleur rouge, mais une addition de dissolution ferrique la reproduit. La dissolution du chlorure stanneux l'efface d'une manière rapide, ainsi que celle du sulfide hydrique; mais l'acide sulfureux ne la détruit point à froid, quoiqu'il la fasse disparaître avec le secours de la chaleur. L'ammoniaque décolore sur-le-champ la liqueur rouge, en y déterminant un précipité d'oxide ferrique. Le sulfhydrate ammonique y fait naître un précipité de sulfure de fer noir.

La dissolution du sulfocyanure potassique donne, avec une dissolution d'*oxide cuivrique*, lorsque les deux liqueurs ne sont point trop étendues, un précipité noir, qui est insoluble dans l'acide hydrochlorique. Quand les deux dissolutions sont étendues, leur mélange ne fait que produire une coloration verte de la liqueur. Si l'on ajoute à cette liqueur verte un peu d'une dissolution de chlorure stanneux dans de l'acide hydrochlorique étendu, il se forme sur-le-champ un précipité blanc de sulfocyanure cuivreux. Comme ce précipité a lieu même dans des liqueurs étendues, le sulfo-

cyanure potassique est un réactif utile pour découvrir l'oxide cuivrique et l'oxide cuivreux; naturellement ce dernier se précipite sans addition de chlorure stanneux. Le précipité noir est également converti de suite en un blanc par la dissolution du chlorure stanneux.

La dissolution du sulfocyanure potassique donne, avec une dissolution de *nitrate argentique*, un précipité blanc, qui est insoluble non-seulement dans l'acide nitrique étendu, mais encore dans l'ammoniaque.

Une dissolution de *nitrate mercureux* est réduite par une dissolution de sulfocyanure potassique, comme par l'acide hydrocyanique.

III. CORPS SIMPLES.

1. OXIGÈNE.

L'oxigène constitue un gaz incolore et inodore, qui est presque insoluble dans l'eau, et qui n'altère ni l'eau de chaux, ni la teinture de tournesol. Il est plus pesant que l'air atmosphérique : sa pesanteur spécifique est de 1,1026. Il se distingue principalement des autres corps par la propriété qu'il a d'entretenir avec beaucoup de vivacité la combustion des corps combustibles. Aussi lorsqu'on plonge une allumette en ignition dans une cloche pleine de ce gaz, elle prend feu sur le champ, et brûle avec une flamme beaucoup plus éclatante que dans l'air atmosphérique. Plusieurs gaz qui n'entretiennent point la combustion, acquièrent cette propriété lorsqu'ils sont mêlés avec du gaz oxigène : voilà pourquoi aussi les corps combustibles peuvent brûler dans l'air atmosphérique.

Quand on mêle du gaz oxigène, ou des gaz qui en contiennent, comme de l'air atmosphérique, avec du gaz hydrogène, ou des gaz dans la composition desquels entre ce dernier, comme le gaz sulfide hydrique, les gaz carbures d'hydrogène, etc., et qu'on met le feu au mélange, il résulte de là une forte détonation et une diminution de volume des gaz. Comme, dans cette expérience, il se combine exactement un volume de gaz oxigène avec deux volumes de gaz hydrogène, pour produire de l'eau, on peut aisément, d'après la quantité de gaz qui a disparu, déterminer celle d'oxigène qui était contenue dans le mélange.

2. HYDROGÈNE.

L'hydrogène est un gaz incolore, inodore, qui cependant acquiert une odeur désagréable par son mélange avec de petites quantités de substances étrangères. On peut y mettre le feu, et il brûle alors avec une flamme qui n'est pas très-visible en plein jour. Lorsqu'on le mêle avec du gaz oxigène, et qu'on met le feu au mélange, il brûle en faisant explosion. La diminution de volume qui résulte de cette expérience peut servir à déterminer aisément la quantité d'hydrogène qui entrait dans le mélange, puisqu'elle s'élève aux deux tiers du gaz qui a disparu. Le gaz hydrogène est le plus léger de tous les gaz connus. Sa pesanteur spécifique comparativement à celle de l'air est de 0,0688.

3. NITROGÈNE.

Le nitrogène est un gaz incolore et inodore, qu'on a plus de peine à reconnaître que les autres. Il ne peut pas entretenir la combustion, ce qui fait que les corps en ignition s'éloignent quand on les y plonge. On ne peut point l'enflammer, propriété qui le distingue du gaz hydrogène. Il ne trouble point l'eau de chaux avec laquelle on l'agite. La pesanteur spécifique du gaz nitrogène relativement à celle de l'air est de 0,976. Lorsqu'il est mêlé avec plusieurs autres gaz, il n'y a souvent d'autre manière de constater sa présence qu'en séparant quantitativement les autres gaz d'avec lui. Mais le procédé qu'on doit suivre pour cela ne peut être indiqué que dans la seconde Partie de cet ouvrage.

4. SOUFRE.

Le soufre est solide à la température ordinaire. Il a une cassure conchoïde et une couleur jaune. Ses cristaux, soit ceux qui se forment à l'aide de quelques dissolvans, soit ceux qu'on rencontre dans la nature, sont translucides, rarement transparens, le soufre fondu est bien transparent après le refroidissement, mais il ne tarde pas à devenir tout-à-fait opaque. Il se présente souvent à l'état de poudre, et alors il a quelquefois, surtout lorsqu'il est humide, une couleur presque blanchâtre. Ce corps est cassant, et quand on y met le feu, il brûle à l'air avec une flamme bleue. La pesanteur spécifique du soufre relativement à celle de l'eau est de 1,98.

Le soufre entre en fusion à une température un peu plus élevée que celle de l'eau bouillante, et dans cet état il est parfaitement liquide. Si on le chauffe davantage, il s'épaissit, brunit et devient visqueux, mais il reprend sa liquidité première et sa limpidité lorsqu'on abaisse la température. Si l'on verse de l'eau sur du soufre en fusion épaisse, on obtient une masse brune, visqueuse, qui ne devient solide, cassante et jaune qu'au bout de long-temps. Si le soufre étant à l'état de fusion épaisse, on le chauffe encore davantage, et autant que possible à l'abri du contact de l'air, il bout et se convertit en un gaz jaune orangé, dont la couleur ressemble à celle des vapeurs de l'acide nitrique fumant. Ce gaz, quand on y met le feu, brûle à l'air, de même que le soufre, avec une flamme bleue, et en répandant une odeur d'acide sulfureux. Le soufre se reconnaît aisément à cette odeur, même quand il est tellement mêlé avec des matières étrangères, que ses qualités extérieures s'en trouvent masquées.

Si l'on fait digérer ou bouillir pendant long-temps du soufre avec de l'acide nitrique de force ordinaire, il se dissout, parce qu'il est converti en acide sulfurique. Mais sa dissolution complète n'a lieu qu'avec une extrême difficulté, et elle exige que l'acide nitrique soit fréquemment renouvelé. Cette dissolution complète du soufre s'effectue plus rapidement dans l'acide nitrique fumant. Le soufre n'est point attaqué par l'acide hydrochlorique. L'eau régale, au contraire, le dissout plus facilement que l'acide nitrique seul. Lorsqu'on dirige un courant de gaz chlore sur du soufre en poudre, il se convertit en chlorure sulfurique. Une dissolution de potasse pure le dissout, surtout à la chaleur de l'ébullition ; la dissolution contient alors du sulfure de potassium et de l'hyposulfite potassique. Une dissolution de carbonate potassique le dissout aussi avec les mêmes phénomènes, mais plus difficilement néanmoins que la potasse pure. L'ammoniaque est sans action sur le soufre.

5. SÉLÉNIUM.

A la température ordinaire le sélénium est solide, aigre, et d'une cassure conchoïdale. Doué de l'éclat métallique, il a une couleur noire ou d'un gris foncé. Il est opaque. En fils minces, il est d'un rouge de rubis et translucide. Réduit en poudre très-fine, il paraît d'un rouge foncé. Lorsqu'on le sépare sous forme de poudre d'une dissolution d'acide sélénieux, par l'acide sulfureux, le zinc ou d'autres moyens, cette poudre est d'un rouge de cinabre et volumineuse ; si on la fait bouillir, elle devient noire et s'agglutine. La pesanteur spécifique du sélénium est de 4,32.

Quand on chauffe le sélénium, il commence par se ramollir, puis il devient visqueux, et ensuite il entre en fusion. Si on le chauffe avec plus de force encore, et autant que possible à l'abri du contact de l'air, il bout et se volatilise. Le gaz a une couleur jaune, qui est moins foncée que celle du soufre gazeux. A l'air il prend feu quand on l'approche d'un corps en combustion, et brûle avec une flamme bleue. Pendant sa combustion, en quelque petite quantité qu'il soit, il exhale une odeur très-caractéristique de raifort pourri. Cette odeur le fait aisément reconnaître. Lorsqu'on le chauffe à l'air sans aller jusqu'à le faire rougir, il forme seulement une fumée rouge, qui est composée de sélénium pulvérulent, mais l'odeur de raifort ne se développe qu'à une chaleur plus forte.

L'acide nitrique et l'eau régale oxident et dissolvent le sélénium avec un peu de peine, il est vrai, mais beaucoup plus aisément toutefois que le soufre ; dans les deux cas, il ne se forme que de l'acide sélénieux sans aucune trace d'acide sélénique. Le sélénium n'est point soluble dans l'acide hydrochlorique. Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlore sur du sélénium chauffé, on obtient tantôt du chlorure sélénieux liquide, et tantôt, lorsque le chlore gazeux est plus abondant, du chloride sélénieux solide. Le sélénium se dissout, mais plus difficilement que le soufre, dans une dissolution de potasse pure avec laquelle on le chauffe. Si l'on fait bouillir le sulfide sélénieux avec une dissolution de potasse, le soufre est d'abord dissous, et si la potasse ne se trouve pas en quantité suffisante, il reste du sélénium pur.

6. PHOSPHORE.

Le phosphore est solide à la température ordinaire, de couleur jaunâtre, translucide, flexible comme de la cire, et plus pesant que l'eau. Sa pesanteur spécifique est de 1,77. Il entre en fusion dès que la chaleur s'élève à 33°, et par conséquent lorsqu'on verse dessus de l'eau chaude. Dans des vaisseaux clos, il peut, à une température plus élevée, se volatiliser et être distillé. Son gaz est incolore.

A l'air, le phosphore s'enflamme très-aisément, et il suffit souvent d'un frottement léger pour cela. En été, lorsque la température est un peu élevée, il prend feu quelquefois de lui-même à l'air, surtout lorsqu'il est placé sur des corps chargés d'inégalités, comme sur du papier gris grossier ; en hiver même, il suffit de circonstances légères et souvent imprévues pour l'enflammer. Il brûle avec une flamme intense, et en répandant une épaisse fumée blanche. Il luit dans l'obscurité ; cette propriété devient plus prononcée lorsqu'il est plongé dans de l'acide nitrique de manière à dépasser un peu le niveau de la liqueur. A l'air, il exhale des vapeurs blanches.

L'acide nitrique et l'eau régale le dissolvent plus aisément que le soufre, en le convertissant en acide phosphorique. Lorsqu'on fait digérer ou bouillir pendant long-temps une grande quantité de phosphore dans moins d'acide nitrique qu'il n'en faut pour l'oxider complètement, on obtient de l'acide phosphoreux avec l'acide phosphorique. Le phosphore est insoluble dans l'acide hydrochlorique. Quand, après l'avoir chauffé, on l'expose à un courant de chlore gazeux, il y brûle et se convertit en chloride phosphorique solide, ou en chlorure phosphoreux liquide, suivant la quantité de chlore qu'on emploie. Le phosphore se dissout dans une dissolution de potasse pure, avec dégagement de gaz phosphore trihydrique ; la dissolution contient ensuite du phosphate et de l'hypophosphite potassiques. Cependant, lorsqu'après la dissolution complète du phosphore, on fait encore bouillir pendant long-temps le tout dans un excès de potasse, la liqueur finit par ne plus contenir que du phosphate potassique.

Les combinaisons du phosphore avec les métaux, appelées phosphures métalliques, sont encore peu connues. Celle avec le potassium donne, quand on la traite par l'eau, du gaz phosphore trihydrique et de l'hypophosphite potassique. Les phosphures de calcium

et de barium se comportent de la même manière que celui de potassium, quand ils sont mêlés avec du phosphate calcique ou du phosphate barytique : on les obtient dans cet état en traitant les terres échauffées par du phosphore. Si l'on fait bouillir ces combinaisons avec de l'eau, il se dégage du gaz phosphore trihydrique, et il se dissout dans la liqueur de l'hypophosphite calcique ou barytique, tandis que du phosphate calcique ou barytique reste sans se dissoudre. Mais les combinaisons du phosphore avec les métaux proprement dits se comportent d'une tout autre manière. Cependant on n'a encore exécuté qu'un petit nombre de ces composés. La combinaison du phosphore avec le fer est insoluble dans l'acide hydrochlorique ; elle ne se dissout que dans l'acide nitrique et dans l'eau régale, opération pendant laquelle le phosphore se convertit de suite et entièrement en acide phosphorique. Les phosphures de cuivre, de nichel et de cobalt se comportent de même.

7. CHLORE.

Le chlore, à l'état de pureté, est gazeux et d'une couleur verte-jaunâtre. Il peut, par la pression, être condensé en un liquide oléagineux d'un vert foncé. Le chlore gazeux a une odeur suffocante, il peut entretenir la combustion de plusieurs corps, et pèse plus que l'air atmosphérique, sa densité est de 2,47. Avec une petite quantité d'eau le chlore forme une combinaison cristalline d'un jaune clair, il se dissout dans une plus grande quantité d'eau, mais cependant en proportion assez peu considérable. La dissolution a l'odeur du chlore gazeux, et, comme ce dernier, non-seulement elle décolore le papier de tournesol, mais encore elle détruit toutes les couleurs végétales. Elle ne tarde pas à se décomposer ; il se forme, dans la liqueur, un peu d'acide hydrochlorique, et, à ce qu'il paraît, une petite quantité d'acide chloreux.

Le mercure et la plupart des autres métaux absorbent le chlore et se convertissent par là en chlorures métalliques. Les dissolutions des alcalis fixes l'absorbent également : il les convertit en chlorures métalliques et en chlorates alcalins. Le même phénomène arrive aux dissolutions des carbonates alcalins, mais s'accompagne alors d'un dégagement de gaz acide carbonique, et aux dissolutions d'autres bases fortes, cependant il se forme souvent alors, au lieu de chlorates, des chlorites, qui restent mêlés avec les chlorures métalliques. L'oxide et quelques oxisels argentiques sont aussi convertis par le chlore gazeux, avec le secours de l'eau, en chlorure et en chlorate argentiques : voilà pourquoi le chlore gazeux, parfaitement exempt d'acide hydrochlorique, produit toujours un précipité de chlorure argentique quand on le fait passer à travers une dissolution de nitrate argentique. Le chlore gazeux est absorbé par l'ammoniaque, avec dégagement de gaz nitrogène. Lorsqu'on le dirige à travers des dissolutions de sels ammoniques neutres, il se forme du chloride nitreux, liquide oléagineux, qui détone d'une manière très-violente quand on le chauffe légèrement et quand on le met en contact avec plusieurs corps combustibles.

8. BROME.

Le brome forme, à la température ordinaire, un liquide d'un rouge-brun foncé, qui a une odeur particulière, désagréable, analogue à celle du chlore gazeux. Il pèse beaucoup plus que l'eau, sa pesanteur spécifique, comparée à celle de ce liquide, étant de 2,966. Il bout à une température d'environ 50 degrés, et se convertit en un gaz rouge brun. A une température de — 22° à — 24° il se prend en une masse cristalline, douée d'un éclat presque métallique et colorée en gris de plomb. Il se combine avec une petite quantité d'eau, qui le transforme en un hydrate cristallin. Une plus grande quantité d'eau le dissout, mais en faible proportion ; la dissolution a une couleur rouge-hyacinthe. Le brome, comme le chlore, blanchit le papier de tournesol et détruit les autres couleurs végétales. Il se comporte exactement aussi comme le chlore avec les métaux, de même qu'avec les dissolutions des alcalis purs et des carbonates alcalins, et avec les autres bases puissantes.

9. IODE.

L'iode est, à la température ordinaire, un corps solide et cristallin, de couleur noire. Il est plus pesant que l'eau, et son odeur a de l'analogie avec celle du chlore, cependant elle est beaucoup plus faible. Il entre en fusion à une température un peu plus élevée que celle de l'eau bouillante, et quand on le chauffe davantage encore, il se volatilise. L'iode gazeux a une belle couleur rouge-violette, qui le caractérise très-bien. L'iode n'est que peu soluble dans l'eau, mais il s'y dissout plus aisément lorsque ce liquide contient divers sels, particulièrement des iodures métalliques. Il ne détruit pas les couleurs végétales, et se combine avec plusieurs substances végétales, comme, par exemple, avec l'amidon. Il forme avec ce dernier corps une combinaison bleue (p. 112), à l'aide de laquelle on peut découvrir les plus petites quantités d'iode, surtout quand ce dernier est tenu en dissolution par l'alcool, dans lequel il est très-soluble. L'iode, de même que l'acide nitrique, colore la peau humaine en jaune ; cependant cette couleur s'efface d'elle-même au bout de quelque temps.

L'iode se comporte de la même manière que le chlore et le brome avec les métaux, ainsi qu'avec les dissolutions des alcalis purs et des car-

bonates alcalins. Avec l'ammoniaque, il forme de l'iodure ammonique et de l'iodide nitreux, ce dernier se sépare sous la forme d'une poudre noire insoluble, qui détone violemment à la moindre pression.

10. FLUOR.

Le fluor n'a point encore été obtenu à l'état de pureté.

11. CARBONE.

Les diverses espèces de carbone diffèrent beaucoup les unes des autres par leur aspect et leurs propriétés. Le carbone le plus pur est le diamant. Celui-là est cristallisé et incolore, quoiqu'il soit aussi quelquefois coloré ; il a un éclat extraordinaire, et sa dureté est des plus grandes, de manière qu'il raie tous les autres corps. Les autres espèces de carbone, qui ne contiennent souvent que des quantités très-faibles de matières étrangères, ont toutes une couleur noire, et sont tantôt pulvérulentes, tantôt solides et poreuses, mais souvent aussi vitreuses et même cristallisées (graphite). Toutes les espèces de carbone sont infusibles, et aucune n'est volatile. La plupart brûlent à l'air, où elles se convertissent en gaz acide et oxide carboniques ; elles semblent ainsi se volatiliser, car elles ne laissent ordinairement que des faibles traces de cendre. Cependant le diamant et le graphite exigent une température très-élevée pour brûler, et leur combustion s'arrête, dans l'air atmosphérique, quand on cesse de les chauffer, mais elle continue dans le gaz oxigène.

La plupart des espèces de charbon s'oxident quand on les fait bouillir avec de l'acide nitrique ; il se forme alors de l'acide carbonique, et de plus une substance particulière à laquelle on a donné le nom de tannin artificiel, et qui se dissout dans l'excès d'acide, auquel elle communique une couleur brune. Le diamant et le graphite ne sont attaqués ni par l'acide nitrique, ni même par l'eau régale. Le chlore gazeux n'altère point les diverses espèces de carbone, même lorsqu'on les y fait chauffer. Le charbon n'est point attaqué non plus par une dissolution de potasse pure, mais quand on le fait fondre avec des carbonates alcalins fixes, il se convertit en gaz oxide carbonique, qui se dégage, et on obtient pour résidu, soit de l'alcali pur, soit un mélange d'alcali et de charbon, quand ce dernier a été mis en excès. Lorsqu'on mêle du charbon avec du nitrate potassique, et qu'on chauffe le mélange, il détone (p. 68).

Le carbone se combine avec l'hydrogène dans un grand nombre de proportions différentes. Parmi ces combinaisons, deux sont gazeuses, elles portent les noms de *carbure tétrahydrique* et de *carbure dihydrique*. Le carbure tétrahydrique, ou gaz hydrogène carboné au minimum, brûle quand on y met le feu, avec une faible flamme bleue, qui ne répand pas beaucoup de clarté. Lorsqu'on le mêle avec du gaz oxigène ou avec de l'air atmosphérique, il détone dès qu'on met le feu au mélange, il exige un volume de gaz oxigène égal au sien pour se convertir complétement en acide carbonique dans cette expérience. Le chlore gazeux ne le décompose point dans l'obscurité, même en présence de l'eau. Sous l'influence de la lumière, il ne lui fait éprouver aucun changement non plus, quand les deux gaz sont secs, mais, en présence de l'eau, un excès de chlore gazeux le convertit en acide carbonique et en acide hydrochlorique. Le gaz carbure tétrahydrique ne peut jamais être obtenu très-pur. J'indiquerai en détail, dans la seconde Partie de cet ouvrage, la marche qu'on doit suivre pour le débarrasser autant que possible des autres gaz qui peuvent être mêlés avec lui. Le gaz carbure dihydrique, ou gaz hydrogène carboné au maximum (gaz oléfiant), brûle, quand on y met le feu, avec une flamme très-éclatante, et son mélange avec du gaz oxigène ou avec de l'air atmosphérique produit une explosion violente lorsqu'on l'enflamme. Il exige trois fois son volume de gaz oxigène pour se convertir en gaz acide carbonique et en eau. Il se combine avec le chlore gazeux, tant dans l'obscurité qu'à la lumière, et produit ainsi un corps oléagineux, ce qui est le caractère à l'aide duquel principalement on le distingue du gaz carbure tétrahydrique.

Les autres combinaisons du carbone avec l'hydrogène sont ou solides ou liquides. La plupart d'entre elles appartiennent à la classe des substances dites organiques.

12. BORE.

Le bore est une poudre de couleur brunâtre foncée, avec une teinte verdâtre. Quand on le chauffe jusqu'au rouge blanc, à l'abri du contact de l'air, il se racornit, mais ne se volatilise point. Chauffé à l'air, il brûle vivement, et se convertit en acide borique, qui enveloppe les parties non encore brûlées, et ne leur permet plus aucun contact avec l'air. L'acide nitrique et l'eau régale le convertissent promptement en acide borique avec le concours de la chaleur. Le chlore le convertit en chloride borique gazeux. Quand on le fond avec de la potasse pure, il absorbe l'oxigène de l'eau contenue dans l'alcali, et se convertit en acide borique, avec dégagement de gaz hydrogène. Si on le fond avec des carbonates alcalins fixes, c'est aux dépens de l'acide carbonique qu'il s'oxide, et du carbone est mis à nu. Lorsqu'on le mêle avec du nitrate potassique, et qu'on chauffe le mélange, il détone d'une manière violente.

13. SILICIUM.

Le silicium est une poudre d'un brun foncé, qui ressemble au bore par ses caractères extérieurs. Lorsqu'on le chauffe à l'air, il y en a une

partie qui brûle vivement et se convertit en acide silicique ; celui-ci garantit le reste du contact de l'air. Dans cette opération, le silicium ne fait que prendre une couleur un peu plus claire. La portion qui n'a point brûlé a subi un changement tel, de la part de la chaleur, qu'elle ne s'oxide plus ensuite, soit à l'air, soit dans le gaz oxigène, même à une température élevée. Dans cet état, le silicium n'est plus dissous que par un mélange d'acide nitrique et d'acide hydrofluorique. Lorsqu'on mêle et qu'on chauffe le silicium avec un carbonate alcalin fixe, il s'oxide facilement à une température moins élevée que celle du rouge ; du silicate alcalin se forme, du gaz oxide carbonique se dégage, et du carbone est mis à nu. Le nitrate potassique n'agit pas de même qu'un carbonate alcalin ; lorsqu'on mêle le silicium avec ce sel, la chaleur du rouge-blanc est nécessaire pour l'oxider. Si l'on fait passer un courant de chlore gazeux sur du silicium, et qu'on le chauffe, il se forme du chloride silicique.

14. TANTALE.

Le tantale est une poudre noire qui, chauffée à l'air, brûle et se convertit en acide tantalique. L'acide nitrique et l'eau régale ne l'attaquent pas, non plus qu'une dissolution de potasse pure. Il n'est soluble que dans l'acide hydrofluorique, qui le dissout avec dégagement de gaz hydrogène. Il s'oxide quand on le fait fondre avec des alcalis purs ou des carbonates alcalins fixes.

15. TELLURE.

Le tellure jouit de l'éclat métallique. Sa couleur ressemble à celle de l'argent, il est très-lamelleux, cassant, facile à fondre, et conducteur de l'électricité, comme les autres métaux. Lorsqu'on le chauffe fortement à l'abri du contact de l'air, il peut se volatiliser. Chauffé à l'air libre, il absorbe rapidement l'oxigène, et se convertit en oxide tellurique, qui se dégage sous la forme d'une fumée blanche. Quand on oxide du tellure sur du charbon, à la flamme du chalumeau, celle-ci prend une couleur bleue. Sa pesanteur spécifique est de 6,115. Le tellure est très-soluble dans l'acide nitrique et dans l'eau régale : la dissolution contient de l'oxide tellurique. Le métal est insoluble dans l'acide hydrochlorique et dans une dissolution de potasse.

16. ARSENIC.

L'arsenic, mis en évidence par l'art, forme des croûtes ayant le brillant métallique, et quelquefois des masses cristallines d'un gris d'acier, qui ordinairement sont noires à la surface et sans éclat métallique. Les cristaux sont parfaitement clivables dans une direction, et jouissent d'un grand éclat métallique à la cassure récente. Mais ils se ternissent promptement à l'air, voilà pourquoi l'arsenic est ordinairement noir et dépourvu de l'éclat métallique. Il est cassant et se laisse aisément réduire en poudre. Quand on le chauffe, il se volatilise entièrement, sans commencer par fondre. Les vapeurs qu'il répand ont une odeur caractéristique d'ail, à l'aide de laquelle on peut sûrement et facilement découvrir les moindres traces d'arsenic. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se volatilise en donnant une fumée blanche, qui est de l'acide arsénieux. A une température plus élevée, ou quand on le chauffe dans du gaz oxigène, il brûle avec une flamme bleuâtre pâle. La pesanteur spécifique de l'arsenic est de 5,70.

L'arsenic qu'on fait chauffer avec de l'acide nitrique, s'y dissout ; la dissolution ne contient presque que de l'acide arsénieux. Quand on dissout ce métal dans l'eau régale, c'est de l'acide arsénique que contient la dissolution. L'arsenic n'est point soluble dans l'acide hydrochlorique ; mais quelques arséniures, comme ceux d'étain et de zinc, se dissolvent dans cet acide, avec dégagement de gaz arséniure trihydrique.

17. CHROME.

On a rarement obtenu le chrome à l'état métallique ; sa couleur est le gris blanc. Il est cassant et très-peu fusible. Il ne paraît pas jouir du pouvoir magnétique, quand il est pur. Il ne change point à l'air, même lorsqu'on l'y chauffe. L'acide nitrique et même l'eau régale ne l'attaquent presque pas, ou du moins ne l'attaquent que très-peu. Mais l'acide hydrofluorique, surtout lorsqu'on le fait chauffer avec lui, le dissout en dégageant du gaz hydrogène : la dissolution contient de l'oxide chromique.

18. MOLYBDÈNE.

Le molybdène, après avoir été fondu, a une couleur blanche argentine, et s'aplatit un peu sous l'action du marteau, avant de se briser en éclats, mais la très-faible fusibilité dont il jouit n'a permis que très-rarement jusqu'ici de l'obtenir fondu. On se le procure plus souvent et plus facilement sous la forme d'une poudre métallique grise, qui prend du poli par la pression. Il ne change point à l'air ; mais quand on l'y fait rougir, il se convertit en oxide molybdique, et lorsque la calcination dure long-temps, il passe à l'état d'oxide bleu (p. 86), puis enfin à celui d'acide molybdique. L'acide hydrochlorique, l'acide sulfurique étendu, et même l'acide hydrofluorique ne le dissolvent point. L'acide sulfurique concentré le convertit en une masse brune, avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide nitrique et l'eau régale le dissolvent aisément, et le convertissent en acide molybdique, quand on emploie une suffisante quantité de réactif ; si l'acide nitrique est moins abondant, on n'obtient que du nitrate molybdique.

19. TUNGSTÈNE.

Le tungstène réuni en masse est d'un gris d'acier, assez brillant, très-dur, cassant et fort pesant; mais la difficulté extrême que présente sa fusion, fait que jusqu'ici on est rarement parvenu à l'obtenir fondu. On se le procure plus aisément sous la forme d'une poudre d'un gris de fer, qui acquiert le brillant métallique par le frottement. Il ne change point à l'air; mais quand on l'y fait rougir, il absorbe de l'oxigène et passe à l'état d'acide tungstique. Ce phénomène a lieu surtout quand il est à l'état de poudre, forme sous laquelle le métal brûle presque comme de l'amadou. On n'a point examiné la manière dont il se comporte avec les acides.

20. VANADIUM.

A l'état métallique, le vanadium a de la ressemblance avec le molybdène. Il n'a pas tout-à-fait la blancheur de l'argent, et jouit d'un grand éclat, mais qui n'est point uniforme. Il est complètement privé de malléabilité. Il ne s'oxide ni à l'air, ni dans l'eau; mais, quand on le conserve, il devient peu à peu moins brillant, et prend une teinte de rouge. Les acides sulfurique, hydrochlorique et hydrofluorique bouillans ne le dissolvent pas; mais il est dissous par l'acide nitrique et par l'eau régale, la dissolution est d'un beau bleu foncé. Une dissolution bouillante d'hydrate potassique ne le dissout point. Il ne décompose pas les carbonates alcalins, à la chaleur rouge, comme font le silicium et le zirconium. Le zinc ne peut le réduire, par la voie humide, de ses dissolutions soit acides, soit alcalines.

21. ANTIMOINE.

L'antimoine a la couleur blanche de l'étain avec une nuance de bleuâtre, un grand éclat métallique, et une texture très-lamelleuse. Il est cassant et facile à pulvériser. Il entre aisément en fusion. Chauffé à l'abri du contact de l'air, il est peu volatil, ou ne le devient qu'à la température du rouge blanc. Il ne s'altère point à l'air. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il reste rouge long-temps encore après que l'application extérieure de la chaleur a cessé, et il répand une épaisse fumée blanche d'oxide antimonique, qui se dépose à sa surface, souvent en cristaux brillans. Si l'on chauffe un petit morceau d'antimoine sur du charbon, à la flamme du chalumeau, le globule métallique, après avoir cessé de fumer, se recouvre d'un réseau d'oxide antimonique cristallisé. L'antimoine peut, à l'air libre, être complètement volatilisé sous la forme d'oxide antimonique. La pesanteur spécifique de l'antimoine est de 6,71.

L'acide nitrique oxide aisément l'antimoine, mais ne le dissout point, parce que tous les degrés d'oxidation du métal sont insolubles dans cet acide. Lorsqu'on traite l'antimoine par de l'acide nitrique de force ordinaire, la plus grande partie se convertit presque uniquement en oxide antimonique. L'antimoine n'est presque point attaqué, même à chaud, par l'acide hydrochlorique, quoique cet acide dissolve le sulfure antimonique. Le meilleur dissolvant de l'antimoine est l'eau régale, celle-ci le dissout complètement avec le secours de la chaleur, et la dissolution contient soit de l'oxide antimonique seul, soit aussi, quand la digestion a duré long-temps, une certaine quantité d'acide antimonieux. Lorsque l'antimoine contient beaucoup de plomb, sa dissolution dans l'eau régale dépose, par le refroidissement, des paillettes de chlorure plombique. Quand on sursature avec de l'ammoniaque la dissolution de l'antimoine dans l'eau régale, le précipité qui résulte de là doit se dissoudre complètement dans un excès de sulfhydrate ammonique. S'il reste un sulfure métallique noir, on conclut de là que l'antimoine contenait du fer, du plomb, ou d'autres métaux étrangers. Quand on étend d'eau la dissolution de l'antimoine dans l'eau régale, elle devient laiteuse, ce qui n'a point lieu si l'on y a préalablement ajouté de l'acide tartrique. Lorsqu'on dirige un courant de chlore gazeux sur de l'antimoine, et qu'on fait chauffer celui-ci, sans cependant élever trop la température, on obtient du chloride antimonique liquide.

22. TITANE.

Le titane en masse cohérente a une couleur rouge-cuivrée, qui le caractérise, et possède l'éclat métallique. On l'obtient aussi sous la forme d'une poudre noire, ou plutôt d'un bleu-indigo foncé, sans apparence métallique, qui cependant, lorsqu'on le frotte, acquiert le brillant des métaux et une couleur cuivrée. Tel qu'on le trouve dans les scories ferrugineuses, le titane est cristallisé en petits cubes. Les cristaux sont durs, cassans, presque infusibles et fixes au feu: lorsqu'on les fait rougir à l'air, ils ne s'oxident qu'à leur surface la plus extérieure. L'acide hydrochlorique, l'acide nitrique et l'eau régale ne les attaquent point; mais lorsqu'on les fait fondre, à une forte chaleur, avec du nitrate potassique, ils s'oxident, principalement quand on ajoute encore un peu de borax et de carbonate sodique. Le titane obtenu d'une autre manière en poudre noire ou en minces paillettes d'un rouge cuivré est facilement converti en acide titanique tant par une chaleur rouge que par l'acide nitrique et par l'eau régale.

23. ÉTAIN.

L'étain a une couleur blanche argentine. Il est mou et malléable. On peut le réduire en plaques minces. Il fait entendre un cri particulier quand on le plie, et lorsqu'on le frotte,

principalement avec les doigts couverts de sueur, il répand une odeur un peu désagréable. Il est à peu près aussi fusible que le plomb. Dans des vaisseaux clos, il ne se volatilise point, ou ne le fait du moins qu'à une chaleur extrêmement forte. L'air ne l'altère point à la température ordinaire ; mais quand on l'y chauffe, il absorbe de l'oxygène à sa surface, qui se couvre d'une couche d'oxide stannique gris-blanc. Lorsqu'on le fait chauffer très-légèrement, il acquiert souvent une teinte jaunâtre. La pesanteur spécifique de l'étain est de 7,285.

L'acide nitrique oxide aisément l'étain avec le secours de la chaleur, mais ne dissout point l'oxide stannique qui se forme ainsi. Cependant l'acide nitrique étendu peut, à froid, et quand on évite toute chaleur, dissoudre complétement l'étain très-divisé; il ne se produit alors que de l'oxide stanneux. L'eau régale attaque promptement l'étain, et avec force surtout celui qui est très-divisé. Cependant, pour obtenir une dissolution, il faut éviter tout emploi de chaleur et introduire l'étain peu à peu dans l'eau régale. L'acide hydrochlorique dissout ce métal, avec dégagement de gaz hydrogène, surtout à chaud et quand on emploie de l'acide qui ne soit pas trop étendu, la dissolution ne s'opère pas néanmoins avec beaucoup de rapidité, et elle contient du chlorure stanneux. L'acide sulfurique concentré dissout l'étain, avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide sulfurique étendu le dissout également à chaud, en dégageant du gaz hydrogène, la dissolution contient de l'oxide stanneux. Quand on dirige un courant de chlore gazeux sur de l'étain échauffé, on obtient du chlorure stannique liquide. L'étain se dissout aussi quand on le met en digestion dans une dissolution de potasse pure.

24. OR.

L'or a une couleur jaune caractéristique, qui ne change point par une longue exposition à l'air. Lorsqu'il est réduit en feuilles extrêmement minces, il en a une verte par transparence. Quand il a été précipité à l'état de poudre très-fine, il paraît brun, mais alors on peut lui rendre l'éclat métallique et sa couleur jaune, par la pression. C'est un des métaux les plus pesans, sa pesanteur spécifique est entre 19,2 et 19,4. Il est mou et très-flexible. On peut le rendre plus dur par le martelage, mais il reprend sa mollesse après avoir été rougi au feu, ce qui arrive également à un grand nombre de métaux. Il n'entre en fusion qu'à une température assez élevée, et fond plus difficilement que l'argent, plus même que le cuivre. Il ne se volatilise point aux plus hauts degrés de chaleur qu'on puisse produire, et il ne s'oxide pas quand on le chauffe à l'air.

L'or, même très-divisé, est insoluble dans les acides nitrique, hydrochlorique et sulfurique. Son seul dissolvant est l'eau régale, qui le dissout même à froid, quand il est très-divisé, et seulement avec le secours de la chaleur lorsqu'il est fondu. La dissolution contient du chlorure aurique : elle colore la peau de l'homme en pourpre.

25. PLATINE.

Le platine a une couleur gris d'acier clair. A l'état de poudre fine, il est gris et privé d'éclat métallique. Cependant il acquiert sur-le-champ ce dernier, pour peu qu'on comprime l'éponge de platine avec un corps dur. De tous les métaux, c'est lui qui a la pesanteur spécifique la plus grande ; car elle est comprise entre 21,4 et 21,7. Il est plus dur que le cuivre, et ductile, moins cependant que l'or et l'argent. On ne peut le fondre à la chaleur ordinaire de nos fourneaux, cependant lorsqu'on chauffe l'extrémité d'un fil de platine dans la flamme d'une lampe à esprit-de-vin dirigée sur lui par un courant de gaz oxygène, on réussit à la mettre en fusion. Il ne s'oxide point lorsqu'on le fait rougir à l'air.

Le platine, même très-divisé, est absolument insoluble dans les acides simples, nitrique, hydrochlorique, sulfurique, etc. L'eau régale seule le dissout, encore même n'y parvient-elle qu'à l'aide de la chaleur et plus difficilement que quand il s'agit de l'or. La dissolution contient du chlorure platinique. Lorsque le platine est combiné avec certains métaux, comme, par exemple, avec de l'argent, l'acide nitrique seul peut le dissoudre en petite quantité. Il est attaqué et oxidé incomplétement lorsqu'on le fait fondre avec des alcalis purs ou avec du nitrate potassique.

26. OSMIUM.

L'osmium, à l'état compacte, a l'éclat métallique. Ordinairement on ne l'obtient que sous la forme d'une poudre poreuse, et alors il est noir, sans éclat métallique, quoiqu'il l'acquière par la pression avec un corps dur. Sa pesanteur spécifique est moindre que celle de l'argent : elle est de 10 environ. Il ne subit aucun changement lorsqu'on le chauffe dans des vaisseaux clos, mais dès qu'on le chauffe à l'air, il se convertit aisément en acide osmique, et répand alors l'odeur désagréable qui caractérise cet acide. Quand il est très-divisé, on peut l'allumer à l'air, et il brûle en continuant à rougir. Ce phénomène n'a point lieu, suivant *Berzélius*, quand le métal présente plus de cohérence, et l'osmium cesse alors de brûler dès qu'on le retire du feu. Il ne s'oxide point à la température ordinaire de l'air. A celle même de 100 degrés, il ne répand point encore l'odeur caractéristique de l'acide osmique.

L'acide nitrique dissout l'osmium, après l'avoir converti en acide osmique, mais la dissolution ne s'opère qu'avec lenteur. Lorsqu'on chauffe la liqueur, les deux corps se volatilisent ensemble. L'eau régale dissout l'osmium avec

plus de facilité ; mais ce n'est là vraisemblablement qu'un résultat de la concentration plus grande de l'acide, puisqu'il ne se forme que de l'acide osmique et point de chlorure osmique. De tous les réactifs, l'acide nitrique fumant est celui qui dissout le mieux l'osmium, surtout à chaud. Cependant, lorsque ce métal a subi l'action d'une très-haute température dans des vaisseaux clos, les acides cessent de pouvoir le dissoudre. Pour le rendre de nouveau soluble, il faut le fondre avec du nitrate potassique, dans une cornue en porcelaine, garnie d'un récipient d'où part un tube qui va plonger dans de l'ammoniaque étendue. On doit chauffer peu à peu cette cornue jusqu'au rouge-blanc. Une partie de l'acide osmique qui se forme alors se volatilise, et elle est dissoute par l'ammoniaque, une autre se combine avec la potasse et reste dans la cornue. En dissolvant le résidu dans l'eau, et versant de l'acide hydrochlorique ou de l'acide nitrique dans la liqueur, on peut obtenir l'acide osmique par la distillation. Lorsqu'on fait passer du chlore gazeux sur de l'osmium, celui-ci ne change point à la température ordinaire, mais quand on chauffe le métal, une partie se convertit en chlorure osmieux vert, et une autre en chlorure osmique rouge. Ces deux chlorures sont volatils, cependant le second l'est plus que le premier.

27. IRIDIUM.

A l'état métallique, l'iridium offre parfaitement l'aspect du platine, cependant il est cassant, facile à briser et à réduire en poudre. L'iridium est très-pesant, mais il est plus léger que l'or, sa pesanteur spécifique étant de 16,00 environ. On ne peut pas le fondre à la plus grande chaleur, et il ne s'arrondit même pas sur les angles à une température qui détermine la fusion du platine. S'il est très-divisé, il s'oxide quand on le laisse refroidir à l'air, et se convertit en oxide iridique. Dans un état plus compacte, il s'oxide moins aisément. L'oxide retient son oxigène à la chaleur rouge, mais il se réduit sans addition lorsque la température devient plus élevée. Si l'on introduit un morceau d'iridium métallique dans la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, il ne tarde pas à se couvrir d'une végétation de charbon semblable à celle qui se forme sur la mèche d'une chandelle qu'on ne mouche point.

L'iridium est insoluble dans l'acide nitrique, dans l'acide hydrochlorique, dans l'acide sulfurique étendu, et même dans l'eau régale. Lorsqu'il est combiné avec une grande quantité de platine, il se dissout en faible proportion dans l'eau régale. Quand on le fait fondre avec du bisulfate potassique, il se convertit en oxide iridieux, mais ne se dissout point. La même chose arrive lorsqu'on le fait fortement rougir à l'air avec de la potasse pure ou du carbonate potassique. Il se convertit également en oxide iridieux quand on le fait rougir avec du nitrate potassique ; mais alors la présence de l'air n'est point nécessaire. L'iridium se convertit en chlorure iridique, lorsqu'après l'avoir réduit en poudre fine, on le mêle soigneusement avec du chlorure potassique ou sodique, et qu'on expose le mélange à l'action d'un courant de chlore gazeux, au moment où il commence à rougir.

L'iridium forme avec l'osmium un alliage naturel, dans lequel les deux métaux sont si intimement combinés l'un avec l'autre, que l'osmium qui s'y trouve contenu ne saurait être dissous ni par l'acide nitrique, ni par l'eau régale. L'osmium ne s'oxide même pas lorsqu'on chauffe l'alliage dans de l'air atmosphérique ou dans du gaz oxigène, de sorte qu'on ne peut point le reconnaître par l'odeur. Il n'est point non plus attaqué quand on chauffe l'alliage dans du chlore gazeux. On ne parvient à décomposer cet alliage qu'en le faisant fondre avec du nitrate potassique, parce qu'alors les deux métaux s'oxident ; après la décomposition on peut les séparer l'un de l'autre, en suivant le procédé qui sera décrit dans la seconde partie de ce Manuel. L'odeur de l'oxide osmique qui s'exhale quand on fait rougir le métal à l'air, est sans contredit un excellent moyen de reconnaître si l'iridium qu'on a obtenu est parfaitement exempt d'osmium, cependant, suivant *Berzelius* (*Poggendorff's Annalen*, Bd. XIII, S. 544), l'action que l'acide osmique gazeux exerce sur la flamme de l'alcool en fournit un plus sensible et plus commode encore. Si l'on met un très-petit morceau d'osmium pur sur une feuille de platine, tout près du bord, et qu'on introduise cette feuille dans la flamme de l'alcool, de manière que l'osmium soit échauffé, et que cependant une partie de la flamme puisse s'élever librement au delà du bord, la flamme qui l'entoure devient tout-à-coup éclatante, comme celle qui est produite par la combustion du gaz carbure dihydrique pur. Si l'on traite de même de l'iridium contenant des traces d'osmium, on voit manifestement la flamme devenir sur-le-champ brillante, quoiqu'à un degré moins prononcé que quand on agit sur de l'osmium pur, l'éclat ne tarde pas à cesser, non parce que tout l'osmium est déjà expulsé, mais parce que les deux métaux ont produit, en s'oxidant et s'unissant ensemble, une combinaison fixe, qui n'est pas susceptible d'un plus haut degré d'oxidation. Lorsqu'on introduit la feuille de platine assez avant dans la flamme pour que la combinaison s'y trouve dans la portion intérieure qui ne brûle plus, elle se réduit, le métal alors s'enflamme de nouveau dès qu'on le reporte au bord de la flamme extérieure, il rougit un instant et rend la flamme éclatante. On peut ensuite le chauffer jusqu'au rouge-blanc, sans qu'il se dégage d'odeur d'osmium et sans qu'il survienne aucun changement extérieur. Après une nouvelle ré-

duction, le même phénomène se reproduit, et il est encore bien sensible lorsque déjà on ne peut plus, en chauffant le métal réduit, reconnaître positivement la formation de l'acide osmique à l'odeur qu'il répand.

28. PALLADIUM.

A l'état compacte, le palladium ressemble au platine; cependant il a une pesanteur spécifique bien moins considérable, cette pesanteur étant comprise entre 11,3 et 11,8. Il est malléable, et aussi difficile à fondre que le platine. Quand on le chauffe au contact de l'air jusqu'à ce qu'il commence à rougir, il se ternit et devient bleuâtre, mais ce changement ne s'étend pas au delà de la surface, et n'augmente pas le poids du métal d'une manière appréciable. Si on le chauffe davantage encore, et qu'ensuite on le laisse refroidir rapidement, il reprend son éclat métallique. Lorsqu'on porte un morceau de palladium métallique dans la flamme intérieure d'une lampe à esprit-de-vin, il se couvre d'une couche assez épaisse d'une poudre noire et charbonneuse, qui est du carbure de palladium. Ce phénomène n'est jamais plus sensible que quand on tient du palladium très divisé dans la flamme intérieure de l'alcool; si ensuite on retire brusquement le métal, il ne tarde point à rougir fortement à l'air, ce qui dure souvent deux à trois minutes, c'est-à-dire jusqu'à ce que le carbone soit brûlé, après quoi il reste du palladium pur.

Le palladium se dissout quand on le chauffe avec de l'acide nitrique. Quoique la dissolution ne s'opère qu'avec assez de peine, ce caractère n'en distingue pas moins bien le palladium du platine. La dissolution contient de l'oxide palladeux, et elle a la même couleur que celle du platine dans l'eau régale. Le palladium n'est dissous ni par l'acide hydrochlorique, ni par l'acide sulfurique étendu. L'eau régale le dissout bien plus facilement que l'acide nitrique; cependant la dissolution ne contient non plus que du chlorure palladeux. Par la fusion avec de la potasse pure ou avec du nitrate potassique, le palladium se convertit en oxide palladeux, cependant il s'oxide bien moins par ce moyen que ne font l'iridium, l'osmium et le rhodium. Lorsqu'on évapore, sur du palladium travaillé, quelques gouttes d'une dissolution d'iode dans l'alcool, il devient noir, ce qui n'arrive point au platine; on peut donc par là distinguer aisément et promptement les deux métaux l'un de l'autre.

29. RHODIUM.

Le rhodium, à l'état métallique, forme une poudre grise, qu'il n'est pas possible de fondre, même à la plus forte chaleur, et à laquelle on ne parvient aussi qu'à procurer un peu de cohérence. Il est alors d'un blanc argentin. Sa pesanteur spécifique est fort inférieure à celle du platine; il pèse 11. Lorsqu'on le fait rougir à l'air, il s'oxide et se convertit en une combinaison d'oxide rhodeux et d'oxide rhodique. A une chaleur plus forte encore, le métal oxidé se réduit.

Le rhodium métallique est insoluble dans l'acide nitrique, l'acide hydrochlorique, l'acide sulfurique étendu et même l'eau régale. Cependant, lorsqu'il se trouve allié avec certains métaux, par exemple avec du platine, il se dissout dans l'eau régale, mais si l'alliage contient beaucoup de rhodium, il reste une grande quantité de ce métal qui ne se dissout point. Le rhodium allié à l'or et à l'argent n'est point soluble dans l'eau régale. Lorsqu'on fait fondre ce métal avec du bisulfate potassique, il s'oxide et se dissout. Il peut aussi être dissous par la fusion avec de l'acide phosphorique et avec des surphosphates. Lorsqu'on le fond avec de la potasse pure ou du nitrate potassique, il se convertit en oxide rhodique. Quand on mêle soigneusement du rhodium métallique avec du chlorure potassique ou du chlorure sodique, et qu'on expose le mélange, dès qu'il commence à rougir, à l'action d'un courant de chlore gazeux, le rhodium se convertit en chlorure rhodique. Si c'est le métal seul sur lequel, après l'avoir fait rougir, on dirige un courant de chlore gazeux, il se transforme en une combinaison de chlorure rhodique et de chlorure rhodeux.

30. MERCURE.

Le mercure se distingue de tous les autres métaux en ce qu'à la température ordinaire de l'atmosphère, il est liquide, et d'autant plus qu'il est plus pur. A une température très-basse, environ à 40 degrés au dessous de zéro, il se congèle; dans cet état, il est malléable et mou. A 360 degrés il bout et se gazéifie. La couleur du mercure liquide est blanche, argentine et métallique. Ce métal est plus pesant que l'argent : sa pesanteur spécifique varie de 13,5 à 13,6.

A la température ordinaire de l'air, le mercure n'éprouve aucun changement. Si on le tient exposé pendant long-temps à une température élevée, qui ne doit cependant pas dépasser le terme auquel il entre en ébullition, il se convertit en oxide mercurique, qui, à une chaleur plus forte encore, se réduit et repasse à l'état métallique.

L'acide hydrochlorique, même concentré, n'attaque point le mercure, même quand on le fait chauffer avec ce métal. L'acide nitrique le dissout à froid peu à peu, et le convertit en nitrate mercureux. Lorsqu'on fait bouillir de l'acide nitrique avec du mercure en excès, il ne se forme non plus que du nitrate mercureux, qui cristallise par le refroidissement de la liqueur. Quand au contraire c'est avec un excès d'acide nitrique qu'on fait bouillir du mercure, celui-ci se dissout et se convertit en nitrate mercurique. Le mercure qu'on fait bouillir avec un excès d'eau régale, s'y dissout d'une manière complète : la dissolution contient de l'oxide et du chlorure mercuriques. L'acide sulfurique étendu n'atta-

que presque point le mercure à froid ; mais si l'on fait bouillir ce métal avec de l'acide sulfurique concentré, il se convertit en sulfate mercurique solide, dont la formation est accompagnée d'un dégagement de gaz acide sulfureux. Si l'on n'emploie qu'une petite quantité d'acide sulfurique, et qu'on ne chauffe pas le tout jusqu'au point de faire entrer l'acide en ébullition, on obtient du sulfate mercureux. Un courant de gaz chlore dirigé sur du mercure qu'on chauffe doucement, le transforme en chlorure mercurique.

31. ARGENT.

L'argent a une couleur très-blanche. Il jouit d'un grand éclat métallique; il est malléable, et un peu plus dur que l'or, mais fusible à une température moins élevée que ce dernier. A aucune température il ne s'oxide au contact de l'air. Sa pesanteur spécifique se trouve entre 10,47 et 10,54

L'acide hydrochlorique, même concentré, n'attaque l'argent qu'à la surface, même quand on le fait chauffer avec lui, et le convertit en chlorure argentique. Cependant la quantité de chlorure argentique qui se forme ainsi est toujours très-faible L'acide nitrique attaque l'argent, même à froid, et le dissout, la dissolution contient de l'oxide argentique. L'acide sulfurique très-étendu est sans action sur l argent, mais l'acide sulfurique concentré le convertit à chaud en sulfate argentique, en donnant lieu à un dégagement d'acide sulfureux. Quand on fait fondre l'argent avec du nitrate potassique, ou avec des alcalis purs, au contact de l air, il ne s'oxide point, et ne subit aucune altération. Lorsque l'argent est allié avec beaucoup d'or, et que ce dernier entre pour plus d un quart dans l'alliage, l'argent qui fait partie de celui-ci ne se dissout point complétement dans l acide nitrique. Mais si l'on fait fondre cet alliage avec assez de nouvel argent pour que l'or n'y entre plus que pour un quart, l'acide nitrique sépare complétement l'argent de l'or.

32. CUIVRE.

Le cuivre a une couleur rouge, qui le caractérise bien, et beaucoup d'éclat métallique. Il est très-malléable, et plus dur, mais plus léger que l'argent : sa pesanteur spécifique se trouve entre 8,66 et 8,72. Il ne fond qu'à une température peu différente de celle à laquelle l'or entre en fusion, quoiqu'elle soit un peu plus basse. A la température ordinaire, l air atmosphérique sec ne l'altère pas sensiblement ; mais lorsqu'il se trouve en contact avec l air et avec de l'eau à la fois, il se convertit lentement en sous-carbonate cuivrique vert. Quand on le fait rougir à l air, il s oxide, et se couvre d'une croûte noire, d'oxide cuivrique, qui se détache sans peine par le refroidissement.

Le cuivre métallique pur est insoluble dans l'acide hydrochlorique, à l'abri du contact de l'air, même lorsqu'on le chauffe avec cet acide, qui cependant en dissout un peu lorsque l'opération s'exécute à l air, la dissolution contient alors ordinairement du chlorure cuivreux. L'acide nitrique dissout aisément le cuivre, la dissolution contient de l'oxide cuivrique. L'acide sulfurique très-étendu attaque peu le cuivre, mais l acide sulfurique concentré le convertit, avec l'assistance de la chaleur, en sulfate cuivrique, dont la formation s'accompagne d'un dégagement d'acide sulfureux. Le cuivre, chauffé dans une atmosphère de chlore gazeux, se convertit en un mélange de chlorure cuivreux et de chlorure cuivrique.

33. URANE.

On connaît peu l'urane à l'état métallique. Suivant *Arfvedson*, il forme, quand on l'a obtenu en réduisant l'oxide uranique au moyen du gaz hydrogène, une poudre d'un brun cannelle, qui n'a point d éclat métallique. Quand il a été réduit du chlorure uranico-potassique par le gaz hydrogène, il peut être obtenu en cristaux octaédriques. Ces cristaux ont une couleur grise foncée et le brillant métallique. Quand on les examine avec une loupe, à la lumière du soleil, ils paraissent être transparens et d'un brun foncé. L'urane est insoluble dans les acides hydrochlorique et sulfurique, même lorsque ces acides sont concentrés. L'acide nitrique, au contraire, le dissout aisément; la dissolution contient de l'oxide uranique.

34. BISMUTH.

La couleur du bismuth métallique est le blanc d'argent tirant sur le rouge ; cette teinte de rougeâtre le distingue de l'antimoine, auquel il ressemble d'ailleurs beaucoup par sa texture très-lamelleuse, par sa fragilité, et par la propriété qu'il a de se laisser pulvériser Il est plus fusible que le plomb, et susceptible de se volatiliser dans des vaisseaux clos, quoiqu'une chaleur très-forte soit nécessaire pour cela. Lorsqu'on le chauffe à l'air jusqu au point de le faire entrer en fusion, il se couvre d'une pellicule grise d oxide bismuthique, si on le chauffe à l air presque au rouge blanc, il prend feu, et brûle avec une faible flamme d un blanc bleuâtre, combustion pendant laquelle se forme de l'oxide bismuthique. Quand on chauffe un petit morceau de bismuth sur du charbon à la flamme du chalumeau, le charbon se couvre tout autour d'un enduit jaune d'oxide bismuthique. La pesanteur spécifique du bismuth est de 9,83.

L'acide hydrochlorique avec lequel on fait chauffer le bismuth, le dissout avec beaucoup de peine, et en petite quantité seulement, au milieu d'un dégagement de gaz hydrogène. Ce métal est déjà soluble dans l'acide nitrique à la température ordinaire, la dissolution contient de l oxide bismuthique. Quand on traite de l'a-

cide nitrique fumant par du bismuth pulvérisé, la réaction est si vive, que le métal s'échauffe jusqu'au rouge. L'acide sulfurique n'agit sur le bismuth qu'avec le secours de la chaleur et lorsqu'il est concentré; il le convertit en sulfate bismuthique, avec dégagement d'acide sulfureux. En dirigeant un courant de chlore gazeux sur du bismuth échauffé, on obtient du chlorure bismuthique, qui est volatil à une haute température.

35. PLOMB.

Le plomb a une couleur grise et beaucoup d'éclat métallique, sa texture n'est nullement feuilletée. Il tache faiblement le papier, est très-mou, et ne crie pas quand on le ploie. Sa pesanteur spécifique surpasse celle de l'argent; elle est de 11,445. Il entre en fusion à une température d'environ 280 degrés. Chauffé à l'air, il commence à se volatiliser dès qu'il est parvenu au rouge obscur, mais dans des vaisseaux clos, il ne se volatilise qu'au rouge blanc. Exposé à l'air, à la température ordinaire, il perd son brillant métallique au bout d'un certain laps de temps. Mis en contact avec l'eau, il se recouvre très-lentement, à la surface, de carbonate plombique blanc. Lorsqu'on le chauffe à l'air, mais pas assez pour le fondre, il se couvre d'une pellicule noire; si on le chauffe à l'air jusqu'à ce qu'il entre en fusion, la pellicule devient d'un jaune brun.

Le plomb est insoluble à froid dans l'acide hydrochlorique, qui, même lorsqu'on le fait chauffer avec lui, l'attaque peu. Il se dissout complétement dans l'acide nitrique, la dissolution contient de l'oxide plombique. L'acide sulfurique n'agit sur lui qu'à chaud, et lorsqu'il est concentré, il le convertit en sulfate plombique. Lorsqu'on chauffe le plomb dans du chlore gazeux, il se transforme en chlorure plombique.

36. CADMIUM.

La couleur du cadmium ressemble à celle de l'étain. Ce métal a beaucoup d'éclat. Il est mou, flexible, et crie comme l'étain quand on le ploie. Il est très-fusible, et entre en fusion avant d'être arrivé au rouge obscur. Il bout et se volatilise à une température qui n'est pas très-supérieure à celle du mercure bouillant. A la température ordinaire, il ne change pas notablement par l'action de l'air, et ne fait que perdre un peu de son brillant métallique. Quand on le chauffe à l'air, il brûle et répand une fumée jaune brune d'oxide cadmique. La pesanteur spécifique du cadmium est de 8,6.

Le cadmium se dissout dans l'acide hydrochlorique, quand celui-ci n'est pas trop étendu, en produisant un dégagement de gaz hydrogène, surtout lorsque l'on exécute l'opération à chaud. L'acide nitrique est, de tous les réactifs, celui qui le dissout avec le plus de facilité. L'acide sulfurique étendu, et d'autres acides forts, même l'acide acétique, dissolvent le cadmium avec dégagement de gaz hydrogène, mais cependant avec lenteur. Les dissolutions de ce métal dans les acides contiennent de l'oxide cadmique.

37. NICKEL.

Le nickel métallique a, dans l'état fondu, une couleur blanche argentine, qui tire un peu sur le gris, et un éclat métallique très-prononcé. A l'état de division extrême dans lequel on l'obtient en réduisant l'oxide par le moyen du gaz hydrogène, ou en faisant rougir l'oxalate niccolique, il est d'un gris noir. Ce métal a une très-grande dureté, il est malléable et très-peu fusible. Il se distingue de la plupart des métaux en ce qu'il peut devenir magnétique, et conserve le magnétisme qui lui a été communiqué. A la température ordinaire, l'air atmosphérique ne lui fait éprouver aucune altération. Lorsqu'on le fait rougir à l'air, il s'oxide. Cependant l'oxide niccolique est susceptible de se réduire, sans nulle addition, à une température fort élevée, si la calcination se fait au feu de charbon, attendu qu'alors il se revivifie au moyen du gaz oxide carbonique qui se produit. La pesanteur spécifique du nickel est de 8,3.

L'acide hydrochlorique qui n'est point trop étendu dissout le nickel, surtout avec le secours de la chaleur, en donnant lieu à un dégagement de gaz hydrogène, cependant la dissolution ne s'opère qu'avec lenteur, elle contient du chlorure niccolique. Le nickel se dissout aisément dans l'acide nitrique. L'acide sulfurique étendu le dissout à chaud, avec dégagement de gaz hydrogène, mais cependant avec un peu de difficulté. Les dissolutions du nickel dans des acides, même dans l'eau régale, contiennent de l'oxide niccolique. Lorsqu'on chauffe du nickel très-divisé dans une atmosphère de chlore gazeux, il se manifeste une vive ignition, et il se produit du chlorure niccolique. Celui-ci forme des paillettes cristallines jaunes, qui sont molles et comme talqueuses au toucher, et qui d'abord paraissent être insolubles dans l'eau, mais lorsqu'elles sont restées exposées à l'air pendant long-temps, elles deviennent vertes, et alors elles se dissolvent dans l'eau.

38. COBALT.

Le cobalt, à l'état métallique, a une couleur grise, avec une teinte de rougeâtre : réduit en particules très-déliées, il est d'un gris noir. Ce métal est un peu ductile; cependant une petite quantité d'arsenic ou de carbone le rend cassant. Il est moins fusible que l'or. Il diffère de la plupart des métaux en ce qu'il est attirable à l'aimant, quoique plus faiblement que le fer et le nickel, et conserve aussi le magnétisme. L'air, à la température ordinaire, ne lui fait subir aucune altération; mais lorsqu'on l'y fait rougir, il s'oxide

lentement. La pesanteur spécifique du cobalt est de 8 environ.

Le cobalt est dissous lentement par l'acide hydrochlorique, il se dégage du gaz hydrogène pendant cette réaction. La dissolution s'opère plus aisément avec le concours de la chaleur et lorsque l'acide est concentré. L'acide nitrique dissout facilement le cobalt. L'acide sulfurique étendu le dissout, à l'aide de la chaleur, en dégageant du gaz hydrogène, et l'acide sulfurique concentré en donnant lieu à un dégagement d'acide sulfureux. Les dissolutions du cobalt dans les acides, même dans l'eau régale, contiennent de l'oxide ou du chlorure cobaltique. Quand on dirige un courant de chlore gazeux sur du cobalt très-divisé, et qu'on chauffe ce dernier, il se convertit, avec production de feu, en paillettes cristallines bleues de chlorure cobaltique.

39. ZINC.

La couleur du zinc est blanche, avec une teinte de bleuâtre. Ce métal a beaucoup d'éclat, et une texture lamelleuse. Il est un peu flexible, et se laisse même réduire en lames minces, surtout lorsqu'il est très-pur. Le zinc ordinaire et impur qu'on trouve dans le commerce n'est flexible et laminable qu'à une température élevée, qui ne doit cependant dépasser qu'un peu le point d'ébullition de l'eau. A une température plus haute encore, de même aussi qu'à froid, le zinc est cassant. Il entre en fusion à 360°, bout à la chaleur du rouge blanc, et peut alors être distillé. Lorsqu'on le laisse à l'air, sous la température ordinaire, il se couvre d'une pellicule grise d'oxide zincique. Quand on l'humecte avec de l'eau, en l'exposant au contact de l'air, il se convertit au bout de quelque temps en oxide gris, dont la formation s'accompagne d'un dégagement de gaz hydrogène. A une température plus élevée, et toujours à l'air, il brûle avec une flamme éblouissante, d'un bleu tirant sur le verdâtre, et en répandant une épaisse fumée blanche d'oxide zincique. La pesanteur spécifique du zinc est de 6,86.

Le zinc se dissout aisément dans l'acide hydrochlorique, même à la température ordinaire, en dégageant beaucoup de gaz hydrogène. L'acide nitrique en opère aussi la dissolution avec facilité. L'acide sulfurique le dissout, même à froid, d'une manière assez prompte et en donnant lieu à un dégagement de gaz hydrogène. La même chose arrive avec presque tous les acides solubles dans l'eau, quand ils ne sont pas trop étendus. Les dissolutions même de la potasse pure et de l'ammoniaque dissolvent le zinc métallique d'une manière lente et au milieu d'un dégagement de gaz hydrogène. Toutes ces dissolutions contiennent de l'oxide ou du chlorure zincique. Le zinc du commerce est plus facilement dissous par tous les réactifs que le zinc pur et distillé. Ce métal, chauffé dans une atmosphère de chlore gazeux, se convertit en chlorure zincique, qui est volatil à une température assez élevée.

40. FER.

Le fer métallique est d'un gris clair. A l'état de pureté parfaite, sa couleur est presque blanche. Sa combinaison avec le carbone (fonte) en a une tantôt plus et tantôt moins foncée, celle avec une petite quantité de carbone (acier) est plus claire que le fer ordinaire et presque pur (fer en barres), qui ne contient qu'une proportion extrêmement faible de carbone. Le fer a beaucoup d'éclat. Il est dur et malléable. L'acier est encore plus dur que le fer, surtout quand, après l'avoir chauffé, on le fait refroidir rapidement. La fonte est dure et cassante, principalement celle qui a une texture blanche, car la fonte grise est moins cassante. Toutes les espèces de fer sont attirées par l'aimant. Cependant il n'y a que l'acier, à proprement parler, qui conserve long-temps le magnétisme. Cette propriété distingue le fer de tous les autres métaux, à l'exception du nickel et du cobalt. Le fer est très-difficile à fondre. L'acier est plus fusible que le fer en barres, et la fonte plus que l'acier. A la température ordinaire, l'air n'exerce aucune action sur le fer, lorsqu'il est sec, mais dans un air humide tous les fers se couvrent d'hydrate ferrique (rouille). Lorsqu'on fait rougir ce métal à l'air, il s'oxide également, et se couvre d'une couche qui résulte de combinaisons d'oxide ferreux et d'oxide ferrique. Quand on le chauffe jusqu'au rouge blanc, soit à l'air, soit dans du gaz oxigène, il brûle en lançant des étincelles; le fer brûlé est alors fondu, et consiste également en un mélange d'oxides ferreux et ferrique. La pesanteur spécifique du fer en barres est de 7,7.

Le fer se dissout aisément dans l'acide hydrochlorique, en donnant lieu à un dégagement de gaz hydrogène : la dissolution contient du chlorure ferreux. Les fers chargés de carbone dégagent, quand on les traite par l'acide hydrochlorique, un gaz hydrogène qui exhale une odeur désagréable. Il reste aussi, après la dissolution de ces fers, un résidu brun, charbonneux. L'acide nitrique dissout aisément toutes les espèces de fer. Quand on dissout du fer dans de l'acide nitrique froid et étendu, la dissolution contient de l'oxide ferreux; lorsqu'au contraire on le dissout à chaud dans l'acide, cette dernière ne contient que de l'oxide ferrique. Après que les fers chargés de carbone se sont dissous dans l'acide nitrique, il reste une substance brune et molle. Dans ce cas, pendant la dissolution, outre du gaz oxide nitrique, il se dégage aussi du gaz acide carbonique. L'acide sulfurique concentré qu'on chauffe avec du fer le convertit en sulfate ferrique, au milieu d'un dégagement d'acide sulfureux. Le fer se dissout aisément dans l'acide sulfurique étendu, et du gaz hydrogène se dégage pendant la réaction : la dissolution contient de l'oxide ferreux. Lorsqu'on dissout des fers chargés de carbone dans de l'acide sulfurique étendu, il se dégage un gaz hydrogène fétide, et il reste un résidu noir. Presque tous les autres

acides solubles dans l'eau se comportent de même que l'acide sulfurique étendu. Le résidu que les fers chargés de carbone laissent après avoir été traités par les acides, contient souvent de l'acide silicique. Quand on fait passer un courant de chlore gazeux sur du fer échauffé, si le chlore est en suffisante quantité, le métal se convertit en chlorure ferrique, susceptible d'être sublimé.

41. MANGANÈSE.

Le manganèse, à l'état métallique, est d'un blanc gris, et n'a pas beaucoup d'éclat. Il est cassant, pulvérisable, moins dur que la fonte de fer, et très-difficile à fondre. La pesanteur spécifique du manganèse est d'environ 8. Exposé à l'air, il s'y oxide déjà à la température ordinaire, et tombe en poudre noire. Dans l'eau, il s'oxide, en dégageant du gaz hydrogène. Les acides aqueux le dissolvent rapidement et avec dégagement de gaz hydrogène ; la dissolution contient de l'oxide manganeux, ou, si l'on a opéré avec l'acide hydrochlorique, du chlorure manganeux. Il n'y a que l'acide nitrique qui, en dissolvant le manganèse, dégage, non du gaz hydrogène, mais du gaz oxide nitrique ; la dissolution contient de l'oxide manganeux.

42. ZIRCONIUM.

Berzélius est le seul jusqu'à présent qui ait obtenu le zirconium. C'est une poudre noire, qui acquiert un brillant gris-de-fer foncé, quand on la frotte avec le brunissoir. Lorsqu'on le fait rougir dans le vide ou dans du gaz hydrogène, il n'éprouve aucun changement, et n'entre pas non plus en fusion. Si on le chauffe à l'air libre, il prend feu bien au-dessous de la chaleur rouge, brûle avec un grand dégagement de chaleur, et se convertit en zircone blanche. Avant d'avoir été rougi au feu, il se divise dans l'eau au point de pouvoir passer avec elle à travers le filtre : l'addition d'un peu d'acide hydrochlorique étendu, ou des dissolutions de sels, fait que le zirconium abandonne l'eau plus aisément, et permet de le recueillir au filtre.

L'acide hydrochlorique et l'acide sulfurique concentré n'attaquent point le zirconium à la température ordinaire. Ils agissent même à peine sur lui avec le concours de la chaleur, et un peu de gaz hydrogène se dégage alors. L'acide nitrique et l'eau régale ne le dissolvent pas davantage ; au contraire, l'acide hydrofluorique le dissout sans l'assistance de la chaleur et en dégageant du gaz hydrogène. Un mélange d'acide hydrofluorique et d'acide nitrique en opère surtout la dissolution avec beaucoup de violence. Les dissolutions des alcalis purs sont sans action sur lui, même quand on le fait bouillir avec elles. Quand on mêle du zirconium avec du carbonate potassique, et qu'on chauffe le mélange, le zirconium brûle aux dépens de l'acide carbonique, avec un faible dégagement de lumière. Lorsqu'on le fait fondre avec des alcalis purs, il s'oxide aux dépens de leur eau. Enfin quand on le fond avec du nitrate ou du chlorate potassique, il ne brûle pas avant le rouge naissant.

43. CÉRIUM.

Le cérium, d'après *Mosander*, est une poudre d'un brun chocolat, qui s'oxide par la seule humidité de l'air, et qui, pour cette raison, exhale toujours l'odeur du gaz hydrogène. Dans l'eau il s'oxide et dégage du gaz hydrogène ; mais plus il y en a qui s'est déjà oxidé, et plus la décomposition de l'eau se ralentit. A la température de 90 degrés, il s'oxide dans l'eau avec la même violence que si l'on avait ajouté un acide à la liqueur. Par le frottement, il acquiert un faible éclat gris d'acier. Chauffé à l'air, il s'enflamme avant d'être arrivé au rouge, brûle avec vivacité et passe à l'état d'oxide cérique. Il détone tant avec le chlorate qu'avec le nitrate potassiques.

44. YTTRIUM.

Woehler assigne les propriétés suivantes à l'yttrium. Il forme des paillettes douées de l'éclat métallique, qui, par le lavage, donnent une poudre brillante, d'un noir de fer. Il ne s'oxide ni à l'air ni dans l'eau. Quand on le chauffe à l'air, il prend feu en arrivant au rouge, et se convertit en yttria blanche. Si la combustion a lieu dans le gaz oxigène, elle s'accompagne d'une déflagration très-éclatante. L'yttrium se dissout dans les acides étendus, avec dégagement de gaz hydrogène. Une dissolution de potasse ne le dissout qu'avec peine, et l'ammoniaque ne le dissout pas du tout.

45. THORIUM.

Suivant Berzélius, le thorium est une poudre métallique, lourde et d'une couleur gris-de-plomb foncé. Il se laisse comprimer, et lorsqu'on vient à le presser avec un agate poli il prend une couleur gris-de-fer et l'éclat métallique. Quand on le chauffe doucement, il prend feu et brûle avec un éclat extraordinaire. La vive incandescence qui en résulte, fait paraître la masse en combustion comme une flamme unique et d'un brillant extrême. De petits grains qu'on laisse tomber dans la flamme d'une lampe à esprit de vin, brûlent avec une lumière blanche, et paraissent occuper un volume beaucoup plus grand pendant la combustion. La thorine qui reste après la déflagration est d'un blanc de neige et n'offre pas le moindre indice de fusion ou de contraction des parties.

L'eau n'oxide le thorium ni à froid ni à chaud. L'acide sulfurique étendu finit par le dissoudre complètement, bien que d'une manière excessivement lente, avec dégagement de gaz hydrogène. L'acide nitrique a pour ainsi

dire moins d'action sur le thorium que l'acide sulfurique. Mais l'acide hydrochlorique le dissout facilement en dégageant du gaz hydrogène. Le concours de la chaleur accélère la dissolution. L'acide hydrofluorique ne l'attaque pas plus fortement que l'acide sulfurique. Les alcalis n'y exerçent pas d'action par la voie humide.

46. GLUCIUM.

Suivant *Woehler*, on obtient le glucium sous la forme d'une poudre d'un gris foncé, qui ne s'oxide ni à l'air, à la température ordinaire, ni dans l'eau froide, ni dans l'eau bouillante. Mais quand on la chauffe à l'air jusqu'au rouge, elle prend feu, et brûle avec beaucoup de vivacité; la combustion s'accompagne d'un éclat extraordinaire dans le gaz oxigène. Le glucium se dissout dans l'acide sulfurique concentré et chaud, avec dégagement d'acide sulfureux, et dans les acides étendus, ainsi que dans une dissolution de potasse, avec dégagement de gaz hydrogène. L'acide nitrique le dissout, avec dégagement de gaz oxide nitrique. Il est absolument insoluble dans l'ammoniaque.

47. ALUMINIUM.

L'aluminium ressemble, d'après *Woehler*, au platine pulvérulent; il acquiert aisément un éclat métallique parfait, et une couleur blanche d'étain, lorsqu'on le frotte avec le brunissoir. Il ne fond pas et ne s'agglutine même point à une chaleur qui fait entrer la fonte de fer en fusion. Quand on le chauffe à l'air jusqu'au rouge, il prend feu, brûle avec un grand éclat, et se convertit en alumine blanche et dure. Dans le gaz oxigène il brûle en répandant une clarté que les yeux ont beaucoup de peine à supporter. L'eau ne l'oxide point à la température ordinaire; mais à la chaleur de l'ébullition, il s'y oxide lentement et avec un faible dégagement de gaz hydrogène. A la température ordinaire il résiste à l'action des acides nitrique et sulfurique concentrés; mais pour peu qu'on le fasse chauffer avec ces acides, sa dissolution s'effectue d'une manière violente. Les acides étendus le dissolvent rapidement et avec dégagement de gaz hydrogène. L'aluminium se comporte de même envers les dissolutions des alcalis fixes, même lorsqu'elles sont assez étendues. L'ammoniaque le dissout également, en dégageant du gaz hydrogène; cet alcali contient alors une assez grande quantité d'alumine, qui, en toute autre circonstance, ne se laisse point dissoudre par lui.

48. MAGNÉSIUM.

D'après *Bussy* le magnésium est d'un blanc argentin, très-brillant, dur et malléable, de manière qu'on peut l'aplatir sous le marteau. Il fond, d'après *Liebig*, à une température qui n'excède pas celle à laquelle l'argent entre en fusion. A la température ordinaire, il n'éprouve aucune altération de la part de l'air, quand celui-ci est sec; mais il perd son éclat métallique dans l'air humide. L'eau pure ne l'oxide point. Il brûle dans l'air atmosphérique et dans le gaz oxigène, à la température sous l'influence de laquelle le verre se ramollit, répand une vive lumière, et se convertit en magnésie. Les acides étendus le dissolvent à froid, avec dégagement de gaz hydrogène. L'acide nitrique le dissout en dégageant du gaz oxide nitrique, et l'acide sulfurique concentré, en dégageant de l'acide sulfureux. Ses dissolutions dans les acides contiennent de la magnésie.

49. CALCIUM.

Le calcium est d'un blanc argentin et solide. Il s'oxide rapidement à l'air. A la température ordinaire, cette oxidation a lieu sans dégagement de lumière, mais il survient une déflagration quand on chauffe le métal à l'air. L'eau le convertit, avec dégagement de gaz hydrogène, en oxide calcique, qu'elle dissout.

50. STRONTIUM.

Le strontium n'a été obtenu que par *Davy*. Il ressemble au barium pour les qualités extérieures et les propriétés.

51. BARIUM.

Le barium ressemble à l'argent. Il est plus pesant que l'acide sulfurique concentré, et malléable. Il fond avant d'être rouge. A l'air, il s'oxide et se couvre d'une croûte blanche. Quand on le chauffe à l'air libre, il brûle avec une lumière d'un rouge foncé. L'eau et les acides l'oxident, en donnant lieu à un dégagement violent de gaz hydrogène.

52. LITHIUM.

Le lithium est très-peu connu à l'état métallique; on dit qu'il a de la ressemblance avec le sodium.

53. SODIUM.

Le sodium est d'un blanc argentin, et il a beaucoup d'éclat métallique. Il est pulvérisable à une température inférieure au point de congélation de l'eau, mais il devient malléable à une température un peu plus élevée. A la température ordinaire, il a la consistance de la cire, et il se fluidifie à plusieurs degrés au-dessous du terme d'ébullition de l'eau; au rouge obscur il est volatil. Ce métal est plus léger que l'eau. Il s'oxide à l'air, même parfaitement sec, et s'y couvre d'une croûte de soude. Cependant cette oxidation n'a lieu que d'une manière lente dans l'air sec. La chaleur la rend plus active; mais

le métal ne s'enflamme que quand on le chauffe presque jusqu'au point de le faire rougir. L'eau pure oxide le sodium, avec un violent dégagement de gaz hydrogène, mais sans production de lumière. Cependant, lorsqu'on dissout un peu de gomme dans l'eau, les petits morceaux de sodium qu'on jette ensuite dans ce liquide s'arrêtent plus long-temps sur un point, ce qui augmente assez la chaleur pour les déterminer à prendre feu, et pour les faire courir çà et là sur la surface de l'eau. La flamme que le sodium donne en brûlant est jaune; le métal s'enflamme même lorsqu'on l'humecte avec très-peu d'eau. Quand on le jette sur du mercure, ce dernier, même lorsque l'air est sec, le lance loin de lui avec une explosion accompagnée de lumière et de chaleur.

54. POTASSIUM.

Le potassium ressemble beaucoup au sodium, quant à ses qualités extérieures. Il a presque la même couleur et presque autant d'éclat: cependant, à la température ordinaire, il est, non pas coulant comme le mercure, mais seulement demi-fluide. Chauffé jusqu'à 50 à 60 degrés, il devient complètement liquide. Au terme de la congélation de l'eau, il est solide est cassant. A la chaleur du rouge obscur, il est volatil et susceptible d'être distillé; cependant sa volatilité est un peu moins grande que celle du sodium. Il a une pesanteur spécifique moindre que celle de l'eau et du sodium. Exposé à l'air, il s'oxide peu à peu, à la température ordinaire, sans produire aucun phénomène d'ignition, et cependant avec plus de rapidité que le sodium. Mais lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il prend feu et brûle avec beaucoup de violence. L'eau l'oxide plus vivement que le sodium, avec dégagement de gaz hydrogène. Quand on le jette sur la surface de l'eau, il y tournoie long-temps et le gaz hydrogène qui se dégage brûle alors avec une flamme, non pas jaune comme il arrive quelquefois quand on opère sur du sodium, mais rouge ou violette. Le potassium s'enflamme même sur de la glace. Lorsqu'on le projette sur du mercure, il s'amalgame tranquillement avec ce métal, pourvu que l'expérience ait lieu dans un air sec, ce qui le distingue du sodium. Ce n'est qu'à l'air libre, en raison de l'humidité contenue dans l'atmosphère, qu'il tournoie sur le mercure, à cause du dégagement de gaz hydrogène qui s'opère dans cette circonstance.

SECONDE DIVISION.

DE LA MARCHE A SUIVRE DANS LES ANALYSES QUALITATIVES.

Lorsque, dans une analyse chimique qualitative, il s'agit de déterminer tous les principes constituans que renferme une substance, on peut fréquemment, par quelques expériences faites sans ordre, arriver d'une manière prompte à la découverte de l'un ou de l'autre de ces principes, mais il y a presque toujours de l'avantage à suivre pour cela une marche systématique; car, dans les analyses qualitatives, il est très-facile, lorsqu'on néglige les minuties, de commettre des erreurs graves, et de ne point apercevoir plusieurs des substances qui entrent dans la combinaison soumise à l'examen.

Avant de décrire la marche à suivre pour trouver les principes constituans des combinaisons composées, il est nécessaire de parler des réactifs au moyen desquels on arrive à ce résultat, et de la manière de les employer.

I. DES RÉACTIFS.

Le nombre des réactifs dont on se sert dans les analyses qualitatives de combinaisons ne contenant que des substances qui se rencontrent fréquemment, n'est point considérable. Les principaux sont ceux qui suivent :

1. *Acide hydrochlorique.* De tous les acides qu'on emploie dans les analyses chimiques, celui-là est le plus indispensable. Il ne sert pas seulement pour découvrir l'oxide argentique (p. 30), l'oxide mercureux (p. 37), et l'oxide plombique (p. 28), mais encore et principalement pour dissoudre la plupart des substances qui sont insolubles dans l'eau. C'est aussi à l'acide hydrochlorique qu'on a recours de préférence lorsqu'il s'agit de rendre acide une dissolution neutre ou alcaline, et il n'y a qu'un petit nombre de cas où il soit mieux de recourir pour cela à un autre acide. On s'en sert aussi pour découvrir l'acide carbonique (p. 104.) Il est également préférable à d'autres acides volatils, lorsqu'on veut constater l'existence de traces d'ammoniaque dans des dissolutions (p. 5).

D'ordinaire, on l'emploie médiocrement étendu, et il n'y a que peu de cas où l'on soit obligé de recourir à un acide plus fort et fumant. L'acide hydrochlorique doit être pur, si l'on veut s'en servir pour des recherches analytiques. L'acide sulfurique est le corps qui souille le plus souvent sa pureté. On en découvre la présence en ajoutant une dissolution de chlorure barytique à l'acide étendu d'eau, ce qui fait naître un précipité de sulfate barytique, lequel n'apparaît qu'au bout de quelque temps, s'il n'y a que des traces excessivement faibles d'acide sulfurique. Lorsque l'acide hydrochlorique est coloré en jaune ou en jaunâtre, il contient le plus souvent des substances organiques, quelquefois aussi du chlorure ferrique. On découvre la présence de ce dernier en sursaturant l'acide avec de l'ammoniaque qui précipite, sinon à l'instant du moins après quelque temps, des flocons d'oxide ferrique; on peut cependant démontrer d'une manière plus sûre encore la présence du fer en ajoutant du sulfhydrate ammonique à l'acide sursaturé d'ammoniaque. Il se précipite alors du sulfure ferrique noir dont de petites quantités s'aperçoivent plus facilement que celles de l'oxide ferrique. Les corps organiques se décèlent par la coloration de l'acide hydrochlorique et par le résidu charbonneux que laissent quelques gouttes de l'acide évaporées sur un verre de montre. Si c'est le chlore libre qui rend l'acide hydrochlorique impur, on reconnaît ce fait soit à l'odeur que l'acide dégage, soit à la propriété qu'il a alors de laisser un résidu lorsqu'on en évapore quelques gouttes sur une feuille de platine; lorsque la quantité de chlore libre est considérable, l'acide hydrochlorique peut dissoudre une feuille mince d'or. L'acide sulfureux, s'il y en a, se trahit soit par l'odeur, soit au moyen de sulfide hydrique dissous (p. 61). Quant aux matières fixes au feu, par exemple, le chlorure sodique, qui peuvent se trouver dans l'acide hydrochlorique, on les découvre en évaporant de petites quantités de la liqueur dans un verre de montre ou sur une feuille de platine. Quelquefois, mais bien rarement, l'acide hydrochlorique peut être impur par suite de la présence de l'acide sélénieux, c'est ce qu'on constate au moyen d'un sulfite (p. 94).

2. *Acide nitrique.* Cet acide sert, dans quelques cas, à dissoudre des substances qui sont insolubles dans l'eau, et c'est alors à lui qu'on a recours lorsqu'il faut éviter la présence de l'acide hydrochlorique. Quelquefois aussi on prend de l'acide nitrique, au lieu d'acide hydrochlorique, pour rendre acides des dissolutions neutres ou alcalines, cela n'est cependant nécessaire que rarement. Mais on emploie l'acide

nitrique surtout pour dissoudre des métaux et des alliages métalliques, parce que la plupart des métaux ne se laissent souvent dissoudre que par lui. Il sert encore pour oxider des sulfures métalliques (p. 110), et pour convertir dans des dissolutions, un degré d'oxidation en un autre plus élevé, comme par exemple de l'oxide ferreux en oxide ferrique. Ordinairement on emploie un acide nitrique pur de la force de l'eau forte; il n'y a que quelques cas, principalement lorsqu'il s'agit d'oxider les sulfures métalliques, où l'on se serve de l'acide nitrique fumant contenant de l'acide nitreux. Fréquemment on fait usage, au lieu d'acide nitrique, d'un mélange d'environ une partie de cet acide et deux d'acide hydrochlorique (eau régale). Dans ce cas il n'est naturellement pas nécessaire que l'acide nitrique soit exempt d'acide hydrochlorique, mais il doit l'être d'acide sulfurique.

C'est l'acide hydrochlorique qui rend d'ordinaire l'acide nitrique impur. On en découvre la présence par le précipité de chlorure argentique qui se forme lorsqu'après avoir étendu l'acide nitrique d'un peu d'eau, on y ajoute une dissolution de nitrate argentique. S'il existe de l'acide sulfurique dans l'acide nitrique, on obtient un précipité de sulfate barytique en ajoutant à l'acide étendu d'eau une dissolution de nitrate ou de chlorure barytique. On découvre l'existence de matières fixes au feu dans l'acide nitrique, en en évaporant une petite quantité dans un verre de montre.

3. *Acide sulfurique.* L'acide sulfurique concentré est employé quand on veut savoir si une substance contient de l'acide borique (p. 78) ou des acides volatils. Il sert à découvrir l'acide chlorique (p. 68) et l'acide bromique (p. 70) dans leurs sels, le chlore (p. 109), le brome (p. 110), l'iode (p. 112) et le fluor (p. 114), dans leurs combinaisons avec des métaux. L'acide étendu d'environ six à huit parties d'eau sert à reconnaître et à précipiter la baryte (p. 7), la strontiane (p. 9), l'oxide plombique (p. 28), et souvent aussi à découvrir la chaux (p. 10). Au lieu de l'acide sulfurique étendu on emploie avec avantage, dans quelques cas, une dissolution de *sulfate potassique*, ainsi que je l'ai fait voir (p. 10).

Pour les recherches analytiques on se sert, dans la plupart des cas, de l'acide sulfurique distillé. Quelques gouttes de cet acide qu'on fait évaporer dans un petit creuset de platine ne doivent pas laisser de résidu. L'acide sulfurique du commerce renfermant de petites quantités de sulfate plombique, lorsqu'on vient à le mêler avec du sulfide hydrique dissous celui-ci prend une couleur brune. Quelquefois il contient du sulfate potassique qui reste après l'évaporation de l'acide sulfurique dans un creuset de platine. Dans quelques cas il renferme aussi de l'acide sélénique qui lui donne la propriété d'attaquer l'or ainsi que le platine, si l'on y ajoute de l'acide hydrochlorique. On trouve le contenu de l'acide sulfurique en acide sélénique, en l'étendant d'un peu d'eau, le faisant bouillir avec de l'acide hydrochlorique, et mettant ensuite la liqueur en digestion avec un sulfite (p. 63 et 64). Si l'acide sulfurique était mêlé avec de l'acide arsénieux, on découvrirait ce dernier en faisant passer un courant de gaz hydrogène sulfuré à travers la liqueur étendue d'eau (p. 97), s'il l'était avec de l'acide nitrique on s'en convaincrait au moyen du vitriol de fer, ou au moyen de la limaille de cuivre après avoir ajouté un peu d'eau (p. 65).

4. *Ammoniaque.* On s'en sert particulièrement pour saturer des liqueurs acides, but dans lequel elle est préférable aux dissolutions des alcalis fixes. On l'emploie également pour distinguer les dissolutions des sels alcalins de la baryte, de la strontiane et de la chaux, de celles des sels de magnésie, d'alumine et d'autres terres, celles-là n'étant point précipitées par elle, tandis que celles-ci le sont. On y a recours aussi pour découvrir l'oxide cuivrique (p. 33) et l'oxide niccolique (p. 23), pour dissoudre le chlorure argentique (p. 30), et pour le distinguer du chlorure mercureux et du chlorure plombique. L'ammoniaque est, comme l'acide hydrochlorique, du nombre des réactifs dont on ne peut point se passer.

L'ammoniaque doit être claire comme de l'eau et ne pas avoir de couleur brunâtre, auquel cas elle contient des substances organiques. Non-seulement elle ne doit pas laisser de résidu lorsqu'on l'évapore dans une cuiller de platine ou dans un petit creuset de ce métal, mais il faut encore qu'en l'évaporant après l'avoir saturée d'acide hydrochlorique on obtienne un sel qui se volatilise complètement sans laisser de résidu charbonneux avant la totale volatilisation. Cependant par un traitement semblable l'ammoniaque même la plus pure donne d'ordinaire un résidu charbonneux très-peu considérable, mais pour peu qu'il cessât d'être insignifiant on ne pourrait se servir d'une telle ammoniaque pour des recherches analytiques. L'ammoniaque contient souvent du chlorure ammonique; en la saturant d'acide nitrique pur et y ajoutant une dissolution de nitrate argentique, on y fait naître alors un précipité de chlorure argentique. Si l'ammoniaque sursaturée d'acide nitrique ou hydrochlorique et étendue d'eau est précipitée en blanc par une dissolution de chlorure barytique, elle contient de l'acide sulfurique. Lorsque l'ammoniaque contient de l'acide carbonique, l'eau de chaux pure y développe un trouble de carbonate calcique. L'ammoniaque peut parfois contenir du chlorure calcique; dans ce cas elle laisse un résidu après l'évaporation et se trouble au moyen d'une dissolution d'acide oxalique. Quand l'ammoniaque tient en dissolution des traces d'oxide stannique, celles-ci restent après l'évaporation d'une assez grande quantité de la liqueur; on doit mêler ce résidu avec de la soude et le réduire avec du charbon

dans la flamme intérieure du chalumeau pour se convaincre avec certitude de la présence de l'étain. (p. 60.)

5. *Potasse pure*, à l'état de dissolution. La dissolution de la potasse pure sert pour découvrir l'ammoniaque dans ses combinaisons (p. 6). On l'emploie aussi pour séparer et distinguer les dissolutions d'alumine (p. 12), d'oxide zincique (p. 31), d'oxide plombique (p. 27), et de quelques autres terres et oxides métalliques, de celles d'autres bases qui sont bien précipitées par la potasse, mais qui ne sont point redissoutes par un excès de ce réactif. La potasse est employée aussi pour l'absorption de quelques gaz, par exemple du gaz acide carbonique, du gaz chlore, du gaz sulfide hydrique, etc.

La dissolution de la potasse peut contenir du chlorure, du sulfate et quelquefois aussi du nitrate potassique. Après qu'on a sursaturé la dissolution avec de l'acide nitrique pur, il se forme dans le premier cas un précipité de chlorure argentique au moyen d'une dissolution de nitrate argentique, et dans le second cas une dissolution de chlorure barytique produit un précipité dans la dissolution sursaturée et convenablement étendue d'eau. Il est rare cependant qu'on trouve une potasse entièrement exempte de toute trace de chlorure potassique. On découvre la présence du nitrate potassique par les méthodes développées à la page 68. Souvent la dissolution de la potasse contient de l'acide silicique et de l'alumine. Pour trouver ces corps on sursature la dissolution potassique avec de l'acide hydrochlorique, on fait évaporer la liqueur jusqu'à siccité, on humecte la masse desséchée avec de l'acide hydrochlorique et après l'avoir laissée reposer quelque temps on l'arrose avec de l'eau. L'acide silicique, s'il y en a, ne se dissout pas, et la masse desséchée et humectée d'acide hydrochlorique se dissout complètement dans l'eau, si la potasse est exempte d'acide silicique. Lorsqu'ensuite on ajoute à la liqueur acide une dissolution de carbonate ammoniacal en excès, l'alumine, qui peut se trouver dans la potasse, se précipite. La dissolution de la potasse contient ordinairement un peu de carbonate potassique, dont la présence n'est nuisible dans presqu'aucun cas, à moins qu'il y en ait une trop grande quantité, ce qui serait indiqué par une forte effervescence au moment de la sursaturation avec un acide. Si la potasse renfermait des traces de chaux elle donnerait un léger précipité d'oxalate calcique lorsqu'après avoir étendu d'un peu d'eau la dissolution potassique on y ajoute de l'acide oxalique dissous et qu'on l'échauffe ensuite quelque peu.

Il n'est pas nécessaire que la potasse solide qu'on veut employer pour l'absorption des gaz soit aussi pure que possible.

6. *Carbonate potassique*, à l'état de dissolution, en place duquel on peut employer une dissolution de carbonate sodique, celle-ci rendant les mêmes services dans la plupart des cas. Les dissolutions de ces carbonates alcalins précipitent beaucoup d'oxides métalliques et toutes les terres des dissolutions de leurs sels, et distinguent ainsi ces dernières de celles des alcalis, qui n'éprouvent aucun changement de leur part. A l'état sec, les carbonates potassique et sodique servent pour décomposer les combinaisons de l'acide silicique (p. 70), et en général les substances qui résistent à l'action des acides.

Les carbonates alcalins fixes au feu contiennent très-souvent du sulfate alcalin et du chlorure potassique ou sodique. On en découvre la présence de la même manière que dans la dissolution de la potasse pure. Le carbonate potassique renferme fréquemment de l'acide silicique et quelquefois des traces d'alumine dont le carbonate sodique est d'ordinaire exempt. L'une et l'autre impureté se découvrent de la même manière que dans la potasse. Dans le carbonate sodique il y a quelquefois de petites quantités de sulfure, de sulfite et de l'hyposulfite sodiques. Le premier s'annonce par l'odeur d'hydrogène sulfuré que dégage la dissolution d'une grande quantité du sel lorsqu'on la sursature au moyen d'un acide. L'odeur d'acide sulfureux, s'il s'en développe une en même temps, peut provenir du sulfite ou de l'hyposulfite sodique, ce dernier donne lieu à un dépôt simultané de soufre.

7. *Carbonate ammoniacal*, à l'état de dissolution. Cette dissolution peut, dans la plupart des cas, être employée comme celles des carbonates potassique et sodique. Il est cependant beaucoup de circonstances dans lesquelles le carbonate ammoniacal est, ou préféré, ou seul usité, comme par exemple lorsqu'il s'agit de séparer les terres des alcalis, et de dissoudre la glucine et d'autres bases.

Le carbonate ammoniacal contient souvent, comme l'ammoniaque pure, du chlorure ammonique, du sulfate ammoniacal et des mélanges organiques; on découvre ces impuretés de la même manière que dans l'ammoniaque pure. Le carbonate ammoniacal doit se volatiliser complètement lorsqu'on l'échauffe dans une cuiller de platine. S'il contient du carbonate plombique, il reste de l'oxide plombique dans cette opération. En faisant dissoudre un sel pareil dans l'eau on obtient un résidu de carbonate plombique insoluble.

8. *Sulfide hydrique*. Ordinairement on se sert de sa dissolution dans l'eau, quelquefois cependant on fait passer directement le gaz à travers la liqueur qu'on veut examiner. Le sulfide hydrique est un réactif fort important et infaillible pour reconnaître les oxides métalliques. Comme quelques oxides métalliques sont précipités par lui de leurs dissolutions acides, que d'autres le sont seulement de leurs dissolutions alcalines, enfin, que les alcalis et les terres ne le sont point du tout, il est convenable de baser la marche systématique qu'on doit suivre, dans les analyses qualitatives, sur la manière dont les différentes substances se comportent avec le sulfide

hydrique et le sulfhydrate ammonique. C'est pourquoi il en a été parlé fort au long dans la première partie de cet ouvrage, et j'en ai encore présenté un court aperçu p. 123.

La dissolution de sulfide hydrique qu'on emploie dans des analyses qualitatives doit être aussi saturée que possible; il faut avoir soin de la tenir dans des flacons bien bouchés, et qui ne soient pas trop grands, parce qu'en les débouchant souvent, elle se décompose et devient tout-à-fait hors d'état de servir. Ce réactif ne peut se trouver souillé de mélanges étrangers, attendu qu'on le prépare bien toujours soi-même.

9. *Sulfhydrate ammonique*. On s'en sert, au lieu de sulfide hydrique, pour précipiter les oxides métalliques de dissolutions neutres ou alcalines.

Dans ce réactif l'ammoniaque doit être saturée aussi complétement que possible d'hydrogène sulfuré. Lorsqu'on le conserve dans des flacons qui sont mal bouchés, ou qu'on ouvre très-souvent, il devient jaune, et lorsqu'on l'expose trop long-temps au contact de l'air il se convertit partiellement en hyposulfite ammoniacal, auquel cas il ne peut plus servir comme réactif. S'il ne donne pas de précipité fort abondant de soufre, quand on le sursature d'acide hydrochlorique, et qu'en même temps il développe beaucoup de gaz hydrogène sulfuré, c'est toujours encore un bon réactif. Lorsque le courant de gaz hydrogène sulfuré développé au moyen du sulfure ferrique et de l'acide sulfurique dilué et conduit dans l'ammoniaque étendue d'eau s'est dégagé d'une manière trop rapide, des flocons noirs de sulfure ferrique se déposent après quelque temps du sulfhydrate ammonique. Lorsqu'on conserve ce réactif dans des flacons de verre contenant une très-grande quantité d'oxide plombique, il s'y forme avec le temps un précipité noir de sulfure plombique.

10. *Chlorure barytique*, à l'état de dissolution. La dissolution du chlorure barytique ne sert pas seulement à découvrir l'acide sulfurique et les dissolutions des sulfates (p. 86), mais encore à précipiter un très-grand nombre d'acides qui forment avec la baryte des sels insolubles dans l'eau. Il est peu de cas où, au lieu de la dissolution du chlorure barytique, on emploie celle du *nitrate* ou de l'*acétate barytique*.

Le chlorure et le nitrate barytiques s'obtiennent rarement à l'état impur. Ils peuvent contenir de très-petites quantités de chlorure et de nitrate strontianiques, ce que l'on aperçoit à la flamme rougeâtre avec laquelle brûle l'alcool qu'on allume après qu'on y a mis les sels en digestion. Lorsque le chlorure barytique est jaunâtre, il peut contenir une très-petite quantité de chlorure ferrique. S'il humecte très fortement à l'air, il renferme ordinairement du chlorure calcique. L'un et l'autre sels barytiques doivent du reste produire avec l'eau des dissolutions parfaitement claires.

11. *Nitrate argentique*, à l'état de dissolution. Il sert principalement à découvrir l'acide hydrochlorique et les dissolutions des chlorures métalliques (p. 108). On l'emploie encore pour trouver certains acides qui donnent avec l'oxide argentique des combinaisons insolubles ou peu solubles dans l'eau, comme l'acide bromique (p. 70), l'acide phosphorique (p. 72), l'acide borique (p. 77), l'acide arsénique (p. 96), l'acide arsénieux (p. 97), l'acide hydrobromique et les dissolutions des bromures métalliques (p. 110), l'acide hydriodique et les dissolutions des iodures métalliques (p. 111).

La dissolution du nitrate argentique ne doit pas prendre une couleur bleuâtre lorsqu'on y ajoute un excès d'ammoniaque, auquel cas il contient de l'oxide cuivrique. Après avoir précipité l'argent à l'état de chlorure de la dissolution au moyen de l'acide hydrochlorique, il faut qu'on n'obtienne pas de résidu en évaporant la liqueur filtrée.

12. *Chlorure ammonique*, à l'état de dissolution. La dissolution du sel ammoniac est employée pour rendre les dissolutions de quelques bases, comme la magnésie, l'oxide manganeux, l'oxide zincique, l'oxide niccolique, l'oxide cobaltique, etc., non précipitables par l'ammoniaque ou par les dissolutions des carbonates alcalins fixes, et séparer ainsi ces substances d'autres combinaisons. On s'en sert aussi quelquefois, dans les analyses qualitatives, pour précipiter l'alumine de sa dissolution dans la potasse (p. 13). A défaut de sel ammoniac, on peut, avec le même résultat, verser de l'acide hydrochlorique en excès dans la dissolution qu'on se propose d'examiner, et y ajouter ensuite de l'ammoniaque.

Le chlorure ammonique contient quelquefois du sulfate ammoniacal qu'on peut découvrir dans la dissolution du sel à l'aide du chlorure barytique dissous; il peut aussi contenir du chlorure ou du sulfate sodique. Ces impuretés se trahissent par le résidu que laisse une petite quantité du sel échauffé dans une cuiller de platine. S'il se montre, avant la totale volatilisation, un résidu considérable et charbonneux, le sel n'était pas exempt de matières organiques.

13. *Acide oxalique*. Au lieu de sa dissolution, on peut employer, dans la plupart des cas, celle du *binoxalate potassique* qui se trouve dans le commerce (sel d'oseille). Il n'y a qu'un petit nombre de circonstances dans lesquelles on ait besoin de l'acide pur. Il est inutile, dans les analyses qualitatives, d'avoir de l'oxalate ammonique tout préparé, parce qu'on peut toujours le faire soi-même très-facilement en ajoutant un léger excès d'ammoniaque à la dissolution de l'acide oxalique. Les dissolutions des oxalates servent principalement, dans certains cas, à découvrir la chaux dans les sels solubles par l'eau (p. 10), mais on les emploie aussi pour précipiter plusieurs oxides métalliques.

Le binoxalate potassique du commerce peut être sophistiqué par du tartre ou souillé de matières organiques étrangères. La manière la plus facile de l'éprouver, consiste à en faire bouillir une petite quantité avec un excès d'acide sulfurique concentré qui le décompose avec dégagement de gaz (p. 106) et le dissout. Si la dissolution reste incolore, le sel est pur; se colore-t-elle en brun ou en noir en développant, après une assez longue ébullition, une odeur distincte d'acide sulfureux, il contient du tartre ou des matières organiques. Une falsification au moyen de bisulfate potassique se décèle dans le sel par le précipité de sulfate barytique qu'on obtient en ajoutant à sa dissolution du chlorure barytique dissous. Après sa décomposition par la chaleur, le binoxalate potassique doit laisser un résidu de carbonate potassique, sinon entièrement blanc, du moins brunâtre et non pas noir.

L'acide sulfurique fait découvrir les matières organiques dans l'acide oxalique de la même manière que dans l'oxalate potassique. On trouve un contenu en acide sulfurique en ajoutant à la dissolution étendue de l'acide oxalique du chlorure barytique dissous qui opère un précipité de sulfate barytique, lequel n'apparaît qu'au bout d'un certain laps de temps s'il n'y a que des traces d'acide sulfurique dans la dissolution. Échauffé dans une cuiller ou dans un creuset en platine, l'acide oxalique doit se volatiliser complètement, partie avec partie sans décomposition, et ne pas noircir avant la totale volatilisation ou laisser de résidu fixe au feu. L'acide oxalique n'est pas pur s'il s'humecte à l'air.

14. *Phosphate sodique*, à l'état de dissolution. Il sert surtout pour reconnaître la magnésie (p. 12), et pour la distinguer, dans des dissolutions acides, d'avec les alcalis, comme aussi pour précipiter les terres et beaucoup d'oxides métalliques.

Le phosphate sodique contient très fréquemment du sulfate de même base. On en découvre la présence par le précipité de sulfate barytique qu'on obtient en ajoutant à la dissolution délayée du sel d'abord de l'acide hydrochlorique ou nitrique et ensuite un sel barytique dissous. Une impureté due au chlorure sodique se trahit par le précipité de chlorure argentique que le nitrate argentique dissous développe dans la dissolution du sel étendue et acidulée d'acide nitrique. Si le phosphate sodique contient du carbonate de même base, il dégage avec effervescence du gaz acide carbonique, quand après l'avoir humecté d'un peu d'eau on l'arrose avec un acide. Si la dissolution du phosphate sodique est troublée par celle de carbonate sodique, surtout si le concours de la chaleur favorise l'apparition de ce trouble, elle contient des sels à bases terreuses. Le phosphate sodique par soumis à une chaleur rouge, se fond en produisant une perle vitreuse et claire qui prend l'apparence de l'émail par le refroidissement.

15. *Chlorure platinique*. Il doit être exempt d'acide nitrique, et dissous dans de l'alcool. Cette dissolution ne sert qu'à trouver la potasse (p. 1), et l'ammoniaque (p. 4).

On le prépare ordinairement soi-même en dissolvant du platine en éponge ou en feuille dans l'eau régale, évaporant la dissolution à siccité, faisant dissoudre la masse desséchée dans l'esprit de vin et filtrant la dissolution.

16. *Acide hydrofluosilicique*. Il sert pour distinguer la baryte de la strontiane et de la chaux (pages 7, 9 et 10), comme aussi quelquefois à reconnaître la potasse (p. 3).

17. *Cyanure ferroso-potassique*, à l'état de dissolution. Sa dissolution sert à découvrir beaucoup d'oxides métalliques, particulièrement l'oxide ferrique (p. 30). Cependant, par les motifs qui ont été développés (p. 120), il faut être circonspect dans l'usage qu'on en fait.

Le cyanure ferroso-potassique du commerce contient fréquemment du sulfate potassique dont la présence se découvre à l'aide d'un sel barytique qui y développe un précipité de sulfate barytique. Les cristaux du sel doivent être couleur de citron et ne pas se dissoudre dans l'alcool.

18. *Cyanure ferrico-potassique*, à l'état de dissolution. La dissolution du cyanure ferrico-potassique sert surtout à rechercher l'oxide ferreux, lorsqu'il se trouve en même temps de l'oxide ferrique dans une dissolution (p. 30). Elle peut aussi être employée pour découvrir beaucoup d'oxides métalliques. Cependant il faut mettre de la circonspection dans l'usage qu'on en fait, par les motifs qui ont été exposés (p. 121).

Chlorure calcique, à l'état de dissolution. Cette dissolution sert rarement, par exemple pour précipiter l'acide phosphorique (p. 71). Dans la plupart des cas, elle peut fort bien être remplacée par une dissolution de chlorure barytique.

L'ammoniaque ne doit pas précipiter la dissolution du chlorure calcique; si elle y forme un précipité, c'est une preuve que le sel contient des traces de phosphate calcique ou d'autres impuretés de même espèce. Si la dissolution rendue ammoniacale opère un trouble noirâtre avec le sulfhydrate ammonique, elle renferme un peu de chlorure ferrique, ou d'autres impuretés métalliques.

20. *Acétate plombique*, à l'état de dissolution. On l'emploie également dans quelques cas, pour découvrir l'acide phosphorique (p. 71).

L'acétate plombique du commerce peut parfois contenir de l'acétate calcique. Après qu'on a ajouté assez d'hydrogène sulfuré dissous à la dissolution du sel pour précipiter tout l'oxide plombique à l'état de sulfure plombique, la chaux se décèle, dans la liqueur séparée du sulfure plombique par la filtration et saturée d'ammoniaque, au moyen du précipité d'oxalate calcique qu'une dissolution d'acide oxalique ou de binoxalate calcique y fait naître. Lorsqu'après avoir saturé d'ammoniaque la liqueur séparée par la filtration du sulfure plombique, on y ajoute du sulfhydrate

ammonique, il se forme un trouble de sulfure ferrique noir si le sel était impur par suite de la présence d'un sel ferrique.

21. *Sulfate ferreux.* Récemment dissous dans l'eau, il sert pour reconnaître l'or (p. 40) et l'acide nitrique (p. 66).

Le sulfate ferreux du commerce est quelquefois souillé de sulfate cuivrique, zincique, magnésique et d'autres sulfates; mais la présence de ces corps n'est guère nuisible dans la plupart des analyses qualitatives; de plus ces sulfates ne peuvent se trouver dans un sel qu'on prépare soi-même en faisant dissoudre du fer dans de l'acide sulfurique dilué, ou qu'on obtient comme produit secondaire dans la fabrication du gaz hydrogène sulfuré au moyen de sulfure ferrique et de l'acide sulfurique dilué.

22. *Chlorure stanneux.* La dissolution récemment préparée du chlorure stanneux, à laquelle on a ajouté assez d'acide hydrochlorique pour la rendre claire, sert à découvrir l'oxide aurique et le chlorure aurique (p. 40), de même que pour opérer la réduction de certains oxides métalliques faciles à réduire.

Le chlorure stanneux du commerce renferme souvent de l'oxide stannique qui reste en partie lorsqu'on fait dissoudre le sel dans l'acide hydrochlorique très-dilué, et qu'on doit séparer par la filtration. Une petite quantité de ce corps ne peut nuire dans les recherches analytiques. Le chlorure stanneux, traité par une petite quantité d'eau et par un grand excès de sulfhydrate ammonique, doit se dissoudre complétement (p. 60). S'il reste un sulfure métallique noir, c'est que le sel contenait du fer ou du plomb ou d'autres métaux.

Les dissolutions du sulfate ferreux et du chlorure stanneux sont très-sujettes à devenir incapables de servir, parce qu'elles ont absorbé de l'oxigène; c'est pourquoi il faut les préparer peu de temps avant de les mettre en usage.

23. *Alcool.* On s'en sert pour précipiter complétement le sulfate calcique (p. 11).

Les réactifs qui viennent d'être énumérés, et auxquels il faut ajouter encore l'eau *distillée* et le *papier de tournesol*, suffisent pour la plupart des analyses qualitatives. Fréquemment on en emploie d'autres encore, mais ceux-là servent principalement pour étudier de plus près l'un ou l'autre des principes constituans qui ont été isolés dans l'analyse, ou pour analyser des substances rares. Les plus importans sont ceux qui suivent.

1. *Acide tartrique.* Sa dissolution concentrée sert à découvrir la potasse (p. 1), ainsi qu'à la distinguer de la soude (p. 3), de la lithine (p. 4) et même de l'ammoniaque (p. 6). Comme il se moisit aisément, il ne faut pas en conserver de trop grandes provisions.

Si l'acide tartrique contient un sel calcique, il laisse un résidu, quand, après en avoir carbonisé un peu dans une cuiller de platine, on opère la combustion du charbon au moyen de la flamme du chalumeau. La dissolution de l'acide donne un précipité de sulfate barytique avec un sel barytique dissous, lorsqu'elle n'est pas exempte d'acide sulfurique.

2. *Sulfate aluminique.* On emploie sa dissolution pour découvrir la potasse (p. 2) et l'ammoniaque (p. 6).

3. *Acide nitropicrique.* Il sert à découvrir la potasse, pour laquelle il est le plus sensible de tous les réactifs (p. 2).

4. *Succinate ammoniacal.* On emploie sa dissolution neutre pour distinguer la baryte de la strontiane et de la chaux, à défaut d'acide hydrofluosilicique (p. 8, 9 et 10). Il peut aussi servir, dans les analyses qualitatives, pour séparer de petites quantités d'oxide manganeux mêlées avec de l'oxide ferrique. Dans la plupart des cas le succinate sodique peut remplacer le succinate ammonique.

On ne peut tenir le succinate ammonique en réserve qu'à l'état de dissolution, le sel qui se cristallise d'une dissolution neutre étant un sel acide. Cependant on ne doit pas conserver une trop grande quantité de la dissolution neutre, attendu qu'elle commence à se moisir après quelque temps. Le succinate sodique est un sel neutre à l'état cristallisé.

Comme on prépare soi-même l'un et l'autre sels, ils ne peuvent contenir des impuretés si l'on a employé de l'acide succinique pur. Ce dernier se volatilise complétement lorsqu'on l'échauffe sur une feuille de platine, tandis qu'un acide falsifié avec de l'acide tartrique laisse un résidu considérable de charbon. On peut aussi voir de la même manière si l'acide est souillé d'autres corps fixes au feu, comme, par exemple, de bisulfate ou de bioxalate potassique. Traité par la potasse, l'acide ne doit point dégager d'odeur ammoniacale, parce qu'autrement il pourrait contenir un sel d'ammoniaque, par exemple, du chlorure ammonique. L'acide succinique doit être presque entièrement exempt d'huile empyreumatique et avoir une couleur blanche. Sa dissolution, versée dans celle d'un sel ferrique, ne doit pas empêcher la précipitation de l'oxide ferrique par un excès d'ammoniaque. Si elle y met obstacle, elle renferme de l'acide tartrique ou d'autres matières non volatiles et d'origine organique.

5. *Chromate potassique.* Sa dissolution sert pour précipiter plusieurs oxides métalliques.

Le chromate potassique du commerce peut être souillé de sulfate potassique. On découvre la présence de ce corps en ajoutant à la dissolution du sel de l'acide tartrique, oxalique ou hydrochlorique et l'échauffant ensuite. Par ce traitement l'acide chromique se transforme en oxide chromique qui reste dissous dans les acides (p. 9). Le chlorure barytique développe alors dans la dissolution verte un précipité de sulfate barytique, s'il s'y trouve de l'acide sulfurique. Le chromate potassique qui contient du nitrate de même base fuse sur la braise.

6. *Iodure potassique.* Sa dissolution est également employée comme réactif pour plusieurs oxides métalliques, dans les dissolutions desquels elle produit un précipité d'une couleur caractéristique. Cependant j'ai déjà dit précédemment (p. 111) que l'iodure potassique n'est point un réactif certain.

L'iodure potassique peut être falsifié avec du chlorure potassique ou sodique. On découvre la présence des chlorures métalliques dans l'iodure potassique de la manière indiquée (p. 111). Si l'iodure potassique est souillé de carbonate potassique, les acides en dégagent du gaz acide carbonique.

7. *Bicarbonate potassique,* ou, à son défaut, *bicarbonate sodique.* Les dissolutions de ces sels servent principalement à distinguer la magnésie de l'alumine (p. 12 et 13), la baryte, la strontiane et la chaux, de l'oxide manganeux, etc.

Si le bicarbonate potassique contient du carbonate neutre de même base, il s'humecte à l'air. Si le sel est pur, sa dissolution ne précipite pas à froid celle du sulfate magnésique.

8. *Sulfate potassique.* On se sert de sa dissolution, en place d'acide sulfurique étendu, pour distinguer la chaux de la baryte. Elle donne un meilleur résultat que l'acide sulfurique, quand ce dernier n'est pas d'une force déterminée. La dissolution du sulfate potassique précipite sur-le-champ celles des sels barytiques, mais ne précipite qu'au bout de quelque temps celles des sels calciques, et ne les précipite pas du tout lorsqu'elles sont trop étendues. Elle sert aussi à précipiter et reconnaître la thorine (p. 16), l'yttria (p. 16), l'oxide céreux (p. 17) et la zircone (p. 18).

Le sulfate potassique du commerce contient quelquefois des substances étrangères. Un contenu en sulfate zincique se découvre au moyen du sulfhydrate ammonique, qui fait naître dans la dissolution un précipité blanc de sulfure zincique avec une teinte de noir ou de brunâtre, si le sel contient en même temps des traces de sulfate ferreux ou cuivrique. Un contenu en sulfate magnésique se décèle par le précipité de magnésie qu'on obtient en ajoutant de la potasse dissoute à la dissolution du sel. Lorsque le sel contient du sulfate calcique, une dissolution de bioxalate potassique produit dans celle du sel un trouble d'oxalate calcique, surtout au moyen d'une légère addition d'ammoniaque. S'il contient du nitrate potassique, il fuse sur la braise. Lorsque le sel est mêlé avec du bisulfate potassique, sa dissolution rougit fortement le papier de tournesol.

9. *Sulfate calcique.* Sa dissolution est propre à faire reconnaître l'acide oxalique (p. 108).

10. *Eau de chaux.* Elle peut être employée pour précipiter l'acide arsénieux (p. 97), l'acide carbonique (p. 104), et souvent aussi les dissolutions des phosphates. Elle doit bleuir fortement le papier de tournesol et ne pas avoir perdu la majeure partie de son contenu en chaux par une mauvaise conservation.

11. *Chlorure aurique.* Sa dissolution neutre sert à reconnaître l'oxide ferreux, l'oxide stanneux (p. 40), et quelques acides qui en séparent de l'or métallique.

12. *Nitrate mercureux.* On emploie sa dissolution pour précipiter et reconnaître l'or et les dissolutions de platine (p. 42, 43 et 49), comme aussi pour précipiter quelques autres dissolutions métalliques. Lorsque la dissolution contient de l'oxide mercurique outre l'oxide mercureux, une dissolution de chlorure sodique n'en précipite pas tout le mercure à l'état de chlorure mercureux.

13. *Cyanure mercurique.* On peut s'en servir pour découvrir le palladium (p. 44), et, dans quelques cas, le platine (p. 43).

14. *Chlorure mercurique.* Sa dissolution peut principalement être employée pour reconnaître les acides phosphoreux et hypophosphoreux, ainsi que leurs sels, quand ils se trouvent mêlés avec de l'acide phosphorique ou des phosphates (p. 75 et 76). On peut aussi s'en servir pour trouver des substances capables de réduire le chlorure mercurique en chlorure mercureux ou en mercure.

Par la caléfaction le chlorure mercurique doit se volatiliser complètement et sans laisser de résidu. Il faut de plus qu'il soit soluble en totalité dans l'eau, l'alcool et l'éther.

15. *Sulfate cuivrique.* On peut quelquefois employer sa dissolution pour découvrir l'acide arsénieux (p. 97). On peut employer à cet effet le sulfate cuivrique du commerce, lequel se trouve souvent mêlé de sulfate ferreux et de sulfate zincique.

16. *Acide sulfureux.* Sa dissolution dans l'eau, ou aussi dans l'alcool, qui en absorbe davantage, sert particulièrement à précipiter l'acide sélénieux de ses dissolutions et de celles de ses sels (p. 84). Cependant il vaut mieux, au lieu d'acide sulfureux, employer la dissolution d'un *sulfite alcalin*, soit du sulfite ammoniacal, soit du sulfite sodique. Mais, à l'égard de ce dernier, il faut ne s'en servir qu'à l'état solide, ou ne le faire dissoudre que peu d'instans avant l'expérience.

17. *Sous-nitrate potassique* (liqueur des cailloux). Sa dissolution est employée pour découvrir l'acide phosphorique dans le phosphate aluminique (p. 72).

18. *Acétate barytique.* Utile, dans les analyses qualitatives, pour séparer la magnésie des alcalis fixes. Il est nécessaire qu'il soit exempt de chlorure barytique. Cette impureté se trahit par un précipité de chlorure argentique lorsqu'après avoir dilué la dissolution de beaucoup d'eau, on y ajoute un peu d'acide nitrique et du nitrate argentique dissous.

19. *Sulfocyanure potassique*, à l'état de dissolution. Pour découvrir les plus petites traces d'oxide ferrique (p. 121).

20. *Nitrate potassique*, à l'état solide. Pour dé-

couvrir le carbone et les corps qui en contiennent, ainsi que pour oxider beaucoup de métaux et d'autres substances.

21. *Zinc*, à l'état métallique. Pour précipiter plusieurs métaux de leurs dissolutions.

22. *Fer*, à l'état métallique. Pour précipiter des quantités très-petites de cuivre contenues dans des dissolutions (p. 53).

23. *Cuivre*. On l'emploie, à l'état métallique, tantôt en feuilles pour reconnaître l'oxide mercureux (p. 36) et l'oxide mercurique (p. 39), tantôt en limaille, pour découvrir l'acide nitrique (p. 65).

24. *Or*. L'or battu sert pour découvrir l'acide nitrique.

25. *Suroxide de manganèse*, ou, dans beaucoup de cas, à sa place, *suroxide plombeux* ou *suroxide plombique*. Employé pour découvrir l'acide hydrochlorique et la plupart des chlorures métalliques (p. 108 et 109).

26. *Indigo*. Sa dissolution dans l'acide sulfurique concentré fumant sert à découvrir l'acide nitrique (p. 65).

27. *Amidon*. On s'en sert pour découvrir l'iode (p. 112) et les iodures métalliques (p. 134).

28. *Teinture de noix de galle*. Elle peut servir, dans certains cas, à découvrir, dans des dissolutions, de petites quantités d'oxide ferreux, attendu qu'elle rend alors la liqueur d'un bleu noir, ou, si l'oxide ferreux ne s'y trouve qu'en très-faible proportion, qu'elle lui donne une couleur violette. Mais cette coloration n'a point lieu en présence d'un acide libre. La teinture de noix de galle peut être employée aussi pour reconnaître l'acide titanique (p. 61), et l'acide tantalique (p. 60). Mais c'est un réactif sur lequel on ne doit pas compter pour d'autres oxides. Aussi, dans la première Division de cet ouvrage, a-t-elle été citée rarement comme réactif. On l'obtient en faisant digérer à froid de la noix de galle grossièrement pulvérisée dans de l'alcool étendu d'une égale quantité d'eau.

Parmi les réactifs les plus indispensables, se rangent encore ceux qu'on emploie dans les essais au chalumeau. Car, même dans les analyses qualitatives par la voie humide, on ne peut souvent pas, comme je l'ai déjà dit plus haut, se dispenser de recourir au chalumeau. *Berzélius* ayant fait connaître en détail, dans son traité, les réactifs auxquels on doit avoir recours pour exécuter ces essais, je renvoie à cet ouvrage, qui, pouvant être consulté toutes les fois qu'il s'agit d'analyses qualitatives, m'a permis d'être très-court dans la description que j'ai donnée des essais au chalumeau.

II. DES APPAREILS.

La plupart des analyses chimiques qualitatives n'exigent qu'un très-petit nombre d'appareils fort simples, qu'on peut aisément se procurer partout.

Les objets les plus indispensables dans ces recherches, par la voie humide, sont de petits verres, dans lesquels on dissout les substances qu'on veut examiner et on essaie les dissolutions par les divers réactifs. On prend quelquefois pour cela des verres peu larges et à pied, ayant la forme de ceux qui servent à boire le vin de Champagne. Ceux-là se tiennent fort bien, mais il est impossible d'y chauffer un liquide à la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, ce dont la nécessité se présente dans presque toutes les analyses qualitatives. Il vaut donc mieux employer pour ces analyses des verres cylindriques, qui peuvent facilement être faits avec des tubes de verre blanc. On choisit à cet effet des tubes appelés à baromètre, dont le verre ne soit pas trop épais, et on les coupe en cylindres ayant une longueur double de celle qu'on veut donner aux verres d'essai. On chauffe alors ces cylindres l'un après l'autre dans le milieu, à la flamme d'une lampe d'émailleur, et lorsque le verre est devenu mou, on écarte les extrémités, de manière qu'on obtient deux tubes pareils, qui sont presque scellés à l'un de leurs bouts. On fait fondre entièrement cette extrémité du tube, et on la souffle un peu, de manière qu'elle devienne hémisphérique. Le bord supérieur du verre peut être chauffé à la flamme de la lampe d'émailleur, et renversé un peu, afin qu'il soit facile d'épancher les liquides hors du vase. La longueur qui convient le mieux pour ces sortes de verres, est celle de cinq pouces, sur un diamètre de huit lignes.

Dans ces verres à essai on peut très-bien chauffer et même faire bouillir les dissolutions, ainsi que les précipités qui ont été produits. Mais, afin que, quand on y fait bouillir des substances insolubles avec des liquides, ceux-ci ne bouillonnent pas trop, il est nécessaire que leur fond soit soufflé d'une manière uniforme et que le verre n'en soit pas trop épais. On a besoin, pour les analyses qualitatives, d'environ vingt verres pareils, qu'on dispose en deux rangées sur un support simple, comme le représente la fig. 5, pl. Ire. On place à la seconde rangée des verres un peu plus longs et plus larges que les supérieurs.

Comme les phénomènes que les réactifs produisent dans les dissolutions des substances à examiner ne se prononcent pas toujours sur-le-champ, et ne deviennent souvent manifestes qu'au bout d'un certain laps de temps, il faut laisser un peu en repos la dissolution mêlée avec le réactif. Pour éviter alors de commettre des erreurs, on écrit sur une étiquette les noms des réactifs qui ont été ajoutés aux dissolutions dans les verres. Lorsqu'on a beaucoup d'analyses qualitatives à faire, on se procure plusieurs appareils semblables à celui qui vient d'être décrit.

Il convient d'avoir un appareil à part pour les précipitations à l'aide du sulfide hydrique dissous dans l'eau et du sulfhydrate ammonique, parce qu'il est absolument indispensable

de l'établir dans un endroit où règne un fort courant d'air, afin que les vapeurs nuisibles puissent se dissiper. Cette précaution doit n'être jamais négligée, non-seulement parce que le sulfide hydrique a une odeur fort désagréable, mais encore parce qu'il peut agir d'une manière extrêmement nuisible sur la santé. Quant aux expériences avec d'autres réactifs, elles peuvent être faites dans une chambre.

Indépendamment des verres à essai, on a besoin encore de quelques petits entonnoirs en verre qui s'y adaptent, et de filtres en papier, pour recueillir les précipités obtenus.

Les autres vaisseaux et instrumens nécessaires sont : une petite lampe à esprit-de-vin, en verre, avec une tête en verre, et, pour certains cas où l'on a besoin de produire des degrés de chaleur plus élevés, une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, une languette de feuille de platine, un petit creuset mince en platine, pouvant contenir à peu près une once d'eau, plusieurs petits creusets en porcelaine, de la même capacité, quelques petites capsules en porcelaine, un petit mortier en agate, avec son pilon, plusieurs petits tubes de verre, et, dans certains cas seulement, lorsqu'on ne peut se procurer que des quantités très-faibles de la substance à examiner, quelques verres de montre. De petites cornues et des récipiens en verre ne sont nécessaires que dans quelques cas. La description de ces instrumens qui, d'ailleurs, sont indispensables dans toutes les opérations chimiques, se trouve dans le huitième volume de la traduction française du *Traité de chimie* de *Berzélius*, c'est pourquoi je crois pouvoir me dispenser de la donner ici.

J'ai déjà dit (p. 134), que les essais au chalumeau sont indispensables dans la plupart des analyses qualitatives. Les instrumens qu'ils exigent sont décrits tout au long dans le *Traité du chalumeau*, par *Berzélius*.

III. DES RÈGLES GÉNÉRALES A OBSERVER DANS LES ANALYSES QUALITATIVES.

Un commençant éprouve de la difficulté à déterminer les quantités sur lesquelles il doit agir dans les analyses qualitatives. Il n'est pas à conseiller, même lorsque la substance qu'on veut examiner est abondante, d'opérer sur des quantités trop considérables, quoiqu'alors l'opération soit singulièrement facilitée par la faculté qu'on a de prendre des parties différentes de cette substance pour déterminer les divers principes constituans, ce qui n'est point praticable quand on n'en a que peu à sa disposition. Dans tous les cas, il ne faut jamais mettre en expérience la totalité de la substance sur laquelle on veut agir, et l'on doit toujours en réserver une partie, à moins d'impossibilité absolue. Il importe de ne point négliger cette précaution, même lorsque la quantité de la substance qu'on va examiner est très-faible.

Qu'on ait en son pouvoir des quantités fortes ou faibles de la substance qu'il s'agit d'examiner, il faut toujours débuter par en consacrer une très-petite portion à reconnaître si elle ne contient que des matières inorganiques, ou s'il s'y trouve aussi des matières organiques. A cet effet, quand la substance est à l'état de poudre, on en prend ce qu'il est possible d'enlever à plusieurs reprises successives avec la pointe d'un couteau, ou, si elle est en morceaux, on en met à part quelques petits grains, qu'on introduit dans un tube en verre blanc, scellé à l'une de ses extrémités, et ayant deux pouces environ de longueur, sur un diamètre de quelques lignes. L'extrémité scellée de ce tube peut être légèrement soufflée, mais il faut qu'elle le soit fort peu afin que le verre n'offre pas des parois trop minces en cet endroit. Le bout scellé, contenant la substance qu'on veut essayer, est alors chauffé à la flamme d'une petite lampe à esprit-de-vin, opération pendant laquelle le tube ne doit être tenu ni perpendiculaire, ni horizontal, mais très-légèrement incliné. Les substances organiques se colorent presque toutes fortement en noir par l'action du feu, lorsque l'air n'a point librement accès jusqu'à elles, en même temps aussi se forment, sinon toujours, du moins dans la plupart des cas, les produits ordinaires de la distillation des substances organiques, de l'huile et de l'eau empyreumatiques.

Lorsqu'il n'y a point de substances organiques, on examine encore, dans cette expérience, si la substance qu'on veut essayer contient de l'eau ou d'autres matières volatiles. En effet, quand il y a de l'eau, elle se rassemble, pendant qu'on chauffe le tube, sur les points les plus froids. Au moyen d'une étroite bandelette de papier de tournesol qu'on introduit dans ce tube, de manière qu'elle soit mouillée par l'eau condensée, on peut alors s'assurer si cette dernière réagit à la manière des acides ou des alcalis. Une réaction alcaline de l'eau indique, dans certains cas, la présence de l'ammoniaque, à moins qu'une petite quantité de la substance elle-même qu'on examine et qui est susceptible de réagir à la manière des alcalis sur le papier de tournesol ne soit parvenue mécaniquement dans la partie supérieure du tube.

Les substances inorganiques subissent fort souvent, à la vérité, des changemens essentiels par l'action de la chaleur, et il peut même arriver quelquefois qu'elles noircissent, soit parce qu'elles contiennent accidentellement des matières organiques, soit en raison d'autres causes encore. Mais lorsque, par contre-épreuve, on chauffe de cette manière une petite quantité d'une substance organique, les phénomènes sont si manifestement différens, dans la plupart des cas, qu'il est fort rare qu'on puisse encore, après l'expérience, conserver des doutes sur la présence ou l'absence de substances organiques faisant partie essentielle de celle qu'on essaie. Cependant, si ce cas arrive, on

fait fondre un peu de nitrate potassique dans un petit creuset en porcelaine, et l'on projette ensuite dans le sel fondu une petite quantité de la substance qu'il s'agit d'examiner. Toutes les matières organiques, sans presque aucune exception, produisent de cette manière une détonation, ce qui néanmoins a lieu également pour les substances inorganiques combustibles, par exemple pour le soufre, les sulfures métalliques, quelques métaux, et certains corps métalloïdes à l'état d'extrême division. Quoi qu'il en soit, la propriété de noircir fortement par la chaleur et de détoner par le nitrate potassique, n'appartient guère qu'aux substances organiques.

Il n'entre pas dans mon plan de montrer comment on doit s'y prendre pour déterminer la substance organique quand l'expérience qui vient d'être rapportée a constaté qu'il en existe réellement une. La chimie analytique des substances organiques n'est point non plus assez avancée pour que la détermination de toutes ces matières puisse être traitée, dans ce manuel d'analyse chimique, d'une manière aussi complète que celle des substances inorganiques. Mais lorsque la combinaison qu'on examine contient des matières inorganiques avec des substances organiques, et que surtout les premières sont fixes, on peut les déterminer malgré la présence des dernières.

Comme la présence de substances organiques, surtout de celles qui, à l'état de pureté, ne peuvent point être volatilisées par la chaleur sans éprouver une décomposition totale, modifie diversement la manière dont un grand nombre de substances inorganiques se comportent avec les réactifs, ainsi que je l'ai fait voir dans la première Division, en traitant de chacune de ces dernières, ce qu'il y a de mieux à faire est de détruire, par la combustion, les matières organiques dans la substance qu'on se propose d'analyser. La meilleure manière d'y procéder consiste à chauffer une faible quantité de cette substance dans un petit creuset en platine, au moyen de la flamme d'une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air. On dispose le creuset obliquement, et l'on pose le couvercle dessus, de manière qu'il ne couvre qu'à peu près les trois quarts de l'ouverture. Pendant que la substance rougit, on favorise l'accès de l'air atmosphérique, en plaçant une mince languette de tôle non étamée dans la partie découverte du creuset.

Cependant si la substance qu'on examine contient des oxides métalliques qui soient faciles à réduire par le charbon, la combustion des matières organiques ne doit point avoir lieu dans un creuset de platine, qui s'en trouverait totalement gâté. Il faut alors faire l'opération dans un creuset de porcelaine; ce qui entraîne souvent des difficultés, parce qu'on ne peut point donner à un pareil vase, sur une lampe à esprit-de-vin, le degré de chaleur qui est nécessaire pour la combustion de la substance organique. Cependant, comme la présence de la plupart des oxides métalliques peut être reconnue à l'aide de la dissolution de sulfide hydrique ou du sulfhydrate ammonique, de même que celle d'un grand nombre de terres et d'alcalis au moyen de certains autres réactifs, il est souvent possible, dans ce cas, d'opérer l'analyse de la substance qu'on veut essayer, en la soumettant à un examen systématique par la voie humide, pourvu qu'alors on ait égard à tout ce qui a été dit, dans la première Division de cet ouvrage, relativement aux modifications que la présence des matières organiques apporte à la manière dont un très-grand nombre de substances se comportent avec les réactifs.

Avant de procéder à l'analyse proprement dite par la voie humide, il faut examiner si la substance sur laquelle on a en vue d'opérer est soluble, soit en totalité, soit en partie, ou insoluble dans l'eau. La marche à suivre diffère ordinairement, comme je le ferai voir plus loin, suivant que la combinaison est ou n'est pas soluble dans l'eau. L'analyse offre aussi plus de difficultés dans le second cas que dans le premier.

On reconnaît aisément la solubilité de la substance sur laquelle on agit, en en prenant un peu, environ un gramme, qu'on agite d'abord avec de l'eau distillée dans un verre à essai, et qu'ensuite, lorsqu'elle ne se dissout point ainsi, on la fait chauffer avec le liquide à la flamme d'une petite lampe à esprit-de-vin. Si la substance refuse encore de se dissoudre, on filtre une petite quantité de l'eau avec laquelle elle a été agitée, et l'on en évapore quelques gouttes avec précaution sur la feuille de platine, à la flamme de la lampe à esprit-de-vin. Si l'on obtient de cette manière un résidu, la substance est partiellement soluble; s'il n'en reste pas, elle est tout-à-fait insoluble dans l'eau.

Les débutans qui, pour leur propre instruction, veulent s'exercer aux analyses qualitatives doivent d'abord choisir des substances à l'égard desquelles ils sachent que la composition en est simple. C'est pourquoi je vais commencer, dans les trois chapitres suivans, par indiquer la marche à suivre pour découvrir les principes constituans de combinaisons qui ne sont formées que d'une base et d'un acide, ou d'un métal et d'un corps non métallique, en ayant soin d'ailleurs que les principes n'appartiennent point à la catégorie de ceux qui sont très-rares. Dans les expériences de ce genre, on dissout une partie, environ un gramme, de la substance dont on veut connaître la composition, et l'on essaie la dissolution avec les différens réactifs, en se conformant aux préceptes qui feront le sujet des chapitres suivans.

IV. DE LA MARCHE A SUIVRE DANS L'ANALYSE QUALITATIVE DE COMBINAISONS QUI SONT SOLUBLES DANS L'EAU, ET QUI NE RÉSULTENT QUE D'UNE BASE UNIE A UN ACIDE, OU D'UN MÉTAL UNI A UN CORPS NON MÉTALLIQUE, MAIS DONT LES PRINCIPES CONSTITUANS SE TROUVENT COMPRIS PARMI LES SUBSTANCES SUIVANTES.

Bases.

1 Potasse.	14 Oxide ferrique.
2 Soude.	15 Oxide cadmique.
3 Ammoniaque.	16 Oxide plombique.
4 Baryte.	17 Oxide bismuthique.
5 Strontiane.	18 Oxide cuivrique.
6 Chaux	19 Oxide argentique.
7 Magnésie.	20 Oxide mercureux.
8 Alumine.	21 Oxide mercurique.
9 Oxide manganeux.	22 Oxide aurique.
10 Oxide zincique.	23 Oxide stanneux.
11 Oxide cobaltique.	24 Oxide stannique.
12 Oxide niccolique.	25 Oxide antimonique.
13 Oxide ferreux.	

Acides et corps non métalliques.

1 Acide sulfurique.	4 Acide arsénique.
2 Acide nitrique.	5 Acide borique.
3 Acide phosphorique.	6 Acide carbonique.

ou 7 Chlore, 8 Fluor, 9 Soufre } qui, dans la substance soumise à l'analyse, sont combinés avec un des métaux des bases énumérées précédemment.

1. *Marche de l'analyse pour trouver la base ou le métal.*

A. On rend légèrement acide une portion de la dissolution aqueuse concentrée de la substance qu'on se propose d'examiner. Le mieux pour cela est d'y ajouter quelques gouttes d'acide hydrochlorique, on ne prend de l'acide nitrique fort étendu que quand il existe de l'oxide argentique, de l'oxide mercureux, ou une grande quantité d'oxide plombique, ce qu'on peut reconnaître au précipité blanc qui se forme par l'instillation de quelques gouttes d'acide hydrochlorique. On ajoute à la dissolution assez d'eau saturée aussi fortement que possible de gaz sulfide hydrique, pour que la liqueur exhale manifestement l'odeur de ce dernier. S'il ne se produit pas de précipité, la base est une de celles comprises depuis le n° 1 jusqu'au n° 13. Si, au contraire, il s'en forme un, cette base est de celles comprises depuis le n° 13 jusqu'au n° 25, et par conséquent de l'*oxide ferrique*, de l'*oxide cadmique*, de l'*oxide plombique*, de l'*oxide bismuthique*, de l'*oxide cuivrique*, de l'*oxide argentique*, de l'*oxide mercureux*, de l'*oxide mercurique*, de l'*oxide aurique*, de l'*oxide stanneux*, de l'*oxide stannique* ou de l'*oxide antimonique*.

Si le précipité produit par la dissolution de sulfide hydrique est noir, la base est une de celles comprises depuis le n° 16 jusqu'au n° 22, par conséquent de l'*oxide plombique*, de l'*oxide bismuthique*, de l'*oxide cuivrique*, de l'*oxide argentique*, de l'*oxide mercureux*, de l'*oxide mercurique* ou de l'*oxide aurique*. Pour distinguer ces oxides les uns des autres, on fait les expériences suivantes :

On ajoute de l'ammoniaque à une petite partie de la combinaison dissoute. Si elle prend par là une couleur bleue foncée, sans que l'addition d'un excès d'ammoniaque produise un précipité fixe, la base est de l'*oxide cuivrique*.

On étend de beaucoup d'eau une partie de la dissolution très-concentrée de la combinaison. S'il se produit ainsi un trouble laiteux, la base est de l'*oxide bismuthique*.

On ajoute à une partie de la dissolution une ou quelques gouttes d'acide hydrochlorique. S'il se forme de cette manière un précipité blanc, qui ne disparaisse point par l'addition d'une grande quantité d'eau, la base est de l'*oxide argentique* ou de l'*oxide mercureux*. On distingue ces deux oxides l'un de l'autre par les expériences suivantes :

A une partie de la dissolution de la combinaison on ajoute une ou tout au plus quelques gouttes d'ammoniaque. S'il en résulte un précipité d'un noir foncé, qui ne se redissolve pas dans un excès d'ammoniaque, mais qui prenne seulement par là une couleur noire moins intense, ou si l'ammoniaque, quand la dissolution est très-acide, détermine un précipité gris, insoluble dans un excès du réactif, la base est de l'*oxide mercureux*.

Lorsque au contraire, une ou tout au plus quelques gouttes d'ammoniaque font naître dans la dissolution un précipité brun, qui disparaît aisément par l'addition d'une quantité un peu plus considérable d'alcali volatil, ou si l'ammoniaque ne produit pas de précipité dans la dissolution, surtout quand elle est acide, la base est de l'*oxide argentique*.

A une partie de la dissolution on ajoute une dissolution de potasse en excès. Si l'on voit paraître un précipité jaune, la base est de l'*oxide mercurique*.

On verse une dissolution de sulfate ferreux dans une partie de la dissolution. Se forme-t-il par là un précipité brun, qui, après s'être déposé, ait toutes les qualités de l'or métallique, la base est de l'*oxide aurique*.

On ajoute à la dissolution un peu d'acide sulfurique étendu, ou la dissolution d'un sulfate ; s'il se produit un précipité blanc, la base est de l'*oxide plombique*.

Quand le précipité déterminé par la dissolution de sulfide hydrique est blanc laiteux, la base est de l'*oxide ferrique*.

Si ce précipité est jaune, la base est de l'*oxide stannique* ou de l'*oxide cadmique*. Pour distinguer ces deux bases l'une de l'autre, on fait les expériences suivantes :

A une partie de la dissolution on ajoute du sulfhydrate ammonique, après l'avoir neutralisée par l'ammoniaque, si elle est acide. Voit-on paraître ainsi un précipité jaune, insoluble dans un excès quelconque de sulfhydrate ammonique, la base est de l'*oxide cadmique*.

Lorsque l'addition du sulfhydrate ammonique à une partie de la dissolution, précédemment neutralisée par l'ammoniaque, si elle est acide, détermine la formation d'un précipité jaune, qui se redissout aisément dans un excès de sulfhydrate ammonique, la base est de l'*oxide stannique*.

Si le précipité produit par la dissolution de sulfide hydrique est brun foncé, la base est de l'*oxide stanneux*.

Lorsque ce précipité est d'un rouge orangé, la base est de l'*oxide antimonique*.

B. Quand, après avoir été rendue acide, la dissolution de la substance qu'on veut examiner ne donne pas de précipité avec celle du sulfide hydrique, que par conséquent la base n'est point une de celles comprises depuis le n° 14 jusqu'au n° 25, on verse dans la dissolution neutre de la combinaison du sulfhydrate ammonique, après avoir eu soin, si la liqueur est acide, de la neutraliser par le moyen de l'ammoniaque. Si ce réactif donne lieu à un précipité, la base est une de celles comprises depuis le n° 8 jusqu'au n° 13, et n'appartient point à celles qui sont inscrites depuis le n° 1 jusqu'au n° 7. C'est par conséquent de l'*alumine*, de l'*oxide manganeux*, de l'*oxide zincique*, de l'*oxide cobaltique*, de l'*oxide niccolique* ou de l'*oxide ferreux*.

Si le précipité produit par le sulfhydrate ammonique a une couleur noire, la base est une de celles comprises depuis le n° 11 jusqu'au n° 13. Pour distinguer l'une de l'autre ces trois bases, l'*oxide cobaltique*, l'*oxide niccolique* et l'*oxide ferreux*, on fait les expériences suivantes :

A une partie de la dissolution on ajoute une dissolution de carbonate potassique ou sodique.

S'il se forme par là un précipité qui soit d'abord blanc, verdisse ensuite, et finisse par devenir rouge-brun à la surface, la base est de l'*oxide ferreux*.

S'il est d'un rouge sale, la base est de l'*oxide cobaltique*.

S'il est d'un vert clair, cette base est de l'*oxide niccolique*.

Lorsque le précipité que le sulfhydrate ammonique détermine dans la dissolution de la combinaison est couleur de chair, la base est de l'*oxide manganeux*.

Si, au contraire, ce précipité est blanc, la base est de l'*oxide zincique* ou de l'*alumine*. Pour distinguer ces deux bases l'une de l'autre, on fait les expériences suivantes :

A une portion de la dissolution on ajoute de l'ammoniaque. Si le précipité qui résulte de là est blanc et soluble dans un excès du réactif, la base du sel est de l'*oxide zincique*.

Lorsqu'au contraire le précipité ne se redissout point dans un excès d'ammoniaque, la base est de l'*alumine*.

C. Lorsque la dissolution rendue acide de la substance qu'on veut examiner, ne donne pas de précipité par la dissolution de sulfide hydrique, et que le sulfhydrate ammonique n'en détermine point non plus dans la dissolution neutre, la base n'est point de celles comprises depuis le n° 8 jusqu'au n° 25, mais de celles comprises depuis le n° 1 jusqu'au n° 7. C'est par conséquent de la *potasse*, de la *soude*, de la *baryte*, de la *strontiane*, de la *chaux* ou de la *magnésie*. On verse dans une partie de la dissolution neutre de la combinaison une dissolution de carbonate potassique ou sodique. S'il résulte de là un précipité blanc, la base est une de celles comprises depuis le n° 4 jusqu'au n° 7, et non une de celles comprises depuis le n° 1 jusqu'au n° 3.

Pour distinguer l'une de l'autre les quatre bases depuis le n° 4 jusqu'au n° 7, la *baryte*, la *strontiane*, la *chaux* et la *magnésie*, on verse de l'ammoniaque dans la dissolution neutre. S'il se produit un précipité blanc, floconneux, la base est de la *magnésie*. (Cependant, il faut remarquer, à cet égard, que quand la dissolution n'est point neutre, mais acide, l'ammoniaque n'y détermine pas de précipité, même lorsque la base est de la magnésie.)

Pour distinguer l'une de l'autre les trois bases, la *baryte*, la *strontiane* et la *chaux*, que l'ammoniaque ne précipite point de la dissolution neutre, on verse de l'acide hydrofluosilicique dans la dissolution du sel. Si l'on voit paraître au bout de quelque temps un précipité, la base est de la *baryte*; s'il ne s'en forme pas, la base est de la *strontiane* ou de la *chaux*.

Pour distinguer l'une de l'autre ces deux bases, la *strontiane* et la *chaux*, on prend une partie de la dissolution, et, après l'avoir étendue de beaucoup d'eau, on y verse quelques gouttes d'acide sulfurique très-étendu, ou mieux encore quelques gouttes d'une dissolution de sulfate potassique. S'il se produit un précipité sur-le-champ, la base est de la *strontiane*; s'il ne s'en forme pas de suite, mais qu'on voie paraître au bout de quelque temps un précipité cristallin, la base est de la *chaux*.

D. Si la dissolution rendue acide de la substance qu'on veut examiner ne donne pas de précipité par la dissolution du sulfide hydrique, et que la dissolution neutre n'en fournisse non plus ni par le sulfhydrate am-

monique, ni par le carbonate potassique ou sodique, la base n'est point une de celles comprises depuis le n° 4 jusqu'au n° 25, mais une de celles inscrites depuis le n° 1 jusqu'au n° 3, par conséquent de la *potasse*, de la *soude* ou de l'*ammoniaque*.

Pour distinguer ces trois bases l'une de l'autre, on verse dans la dissolution concentrée de la substance une dissolution concentrée de potasse. S'il se dégage par là une odeur ammoniacale, et que des nuages blancs se forment autour d'une baguette de verre trempée dans de l'acide hydrochlorique qu'on tient à la surface du liquide, la base est de l'*ammoniaque*.

Si ces phénomènes n'ont pas lieu, on verse dans une partie de la dissolution concentrée une dissolution alcoolique de chlorure platinique

Se produit-il ainsi un précipité jaune, la base est de la *potasse*.

S'il ne se forme pas de précipité, la base est de la *soude*.

2. *Marche de l'analyse pour trouver l'acide ou le corps non métallique.*

A. On verse de l'acide hydrochlorique dans une partie de la dissolution de la combinaison. Quand il se manifeste une effervescence, la dissolution contient ou de l'*acide carbonique*, ou du *soufre* uni à l'un des métaux des vingt-cinq bases inscrites au tableau.

Lorsque le gaz qui se dégage de la liqueur avec effervescence a l'odeur bien connue du sulfide hydrique, la dissolution contient un *sulfure métallique*. Si, au contraire, le gaz qui s'échappe avec effervescence est inodore, l'acide de la combinaison est de l'*acide carbonique*.

B. L'acide hydrochlorique ne produit-il pas d'effervescence, on verse dans la dissolution neutre, étendue d'une quantité d'eau qui ne soit pas trop considérable, une dissolution de chlorure barytique. S'il se produit ainsi un précipité, la liqueur contient soit de l'*acide sulfurique*, de l'*acide phosphorique*, de l'*acide arsénique* ou de l'*acide borique*, soit du *fluor* combiné avec un des métaux des vingt-cinq bases portées au tableau. Pour distinguer ces substances l'une de l'autre, on fait les expériences suivantes :

Au précipité produit par le chlorure barytique dans la dissolution neutre, on ajoute une petite quantité d'acide libre, et, de préférence à tout autre, d'acide hydrochlorique. Si le précipité ne change point, l'acide de la combinaison est de l'*acide sulfurique*. Si, au contraire, le précipité se dissout dans l'acide libre et dans l'eau qu'on ajoute ensuite, la combinaison contient de l'*acide phosphorique*, de l'*acide arsénique*, de l'*acide borique*, ou du *fluor* combiné avec l'un des métaux des vingt-cinq bases. Pour distinguer ces quatre substances l'une de l'autre, on a recours aux expériences suivantes :

On met une petite quantité de la combinaison sèche dans un creuset en platine ; on verse dessus de l'acide sulfurique concentré, et on pose sur le creuset une plaque de verre enduite de cire sur laquelle ont été tracés des caractères d'écriture. Alors on chauffe très-doucement le creuset. Si, après le refroidissement, on trouve des traits gravés dans la plaque de verre, c'est une preuve que la substance contenait une combinaison de *fluor*.

Lorsque ce cas n'a pas lieu, on met une portion de la combinaison pulvérisée, soit dans un creuset en platine ou en porcelaine, soit dans une petite capsule en porcelaine, et l'on fait tomber dessus une ou quelques gouttes d'acide sulfurique; ensuite on ajoute de l'alcool, auquel on met le feu. S'il brûle avec une flamme verte, l'acide est de l'*acide borique*.

S'il n'existe ni acide borique ni fluor, on rend un peu acide une portion de la dissolution de la combinaison en y versant un acide, et plus particulièrement de l'acide hydrochlorique, puis on ajoute de la dissolution de sulfide hydrique, et on fait bouillir le tout. S'il se produit ainsi un précipité jaune, l'acide est de l'*acide arsénique*.

Lorsque ce phénomène n'a pas lieu, et qu'on s'est bien convaincu aussi qu'il n'existe ni acide borique ni fluor, l'acide de la combinaison est de l'*acide phosphorique*.

C. Quand, par les expériences qui viennent d'être décrites, on a acquis la conviction qu'il n'existe dans la substance ni acide carbonique, ni acide sulfurique, ni acide borique, ni acide arsénique, ni acide phosphorique, ni soufre, ni fluor, on verse dans une partie de la dissolution une dissolution de nitrate argentique. Se produit-il ainsi un précipité blanc, qui soit insoluble dans l'acide nitrique étendu, la combinaison contient du *chlore* uni à l'un des métaux des vingt-cinq bases.

D. Lorsqu'on a reconnu qu'il n'existe point d'acide carbonique, d'acide sulfurique, d'acide borique, d'acide arsénique, d'acide phosphorique, de soufre, de fluor, ni de chlore, on projette une partie de la combinaison sèche sur des charbons ardens. Si la combustion du charbon se trouve par là activée d'une manière très-vive, avec un bruit bien sensible, l'acide est de l'*acide nitrique*.

Une fois qu'en suivant la marche qui vient d'être tracée, on croit avoir trouvé la base et l'acide de la combinaison, il est absolument nécessaire de recourir à une autre série d'expériences pour se convaincre de l'exactitude des résultats auxquels on est arrivé. C'est pourquoi

on essaie la base et l'acide, dans la dissolution, par le plus grand nombre possible des réactifs dont la manière de se comporter avec eux a été indiquée dans la première Division de cet ouvrage, et l'on choisit de préférence ceux à l'aide desquels les substances qu'on a reconnues se distinguent d'une manière tranchée d'autres substances qui leur ressemblent. Ce n'est que quand ces expériences ont confirmé le résultat auquel on est parvenu, qu'on peut compter sur l'exactitude de celui-ci. Cette règle s'applique généralement à toutes les analyses qualitatives. Le débutant rencontre souvent quelques difficultés à la mettre en pratique lorsque les substances données ne sont point pures, mais se trouvent mêlées avec de petites quantités d'autres substances qui peuvent modifier l'action des réactifs.

V. DE LA MARCHE A SUIVRE DANS L'ANALYSE QUALITATIVE DES COMBINAISONS QUI SONT ABSOLUMENT INSOLUBLES, OU DU MOINS TRÈS-PEU SOLUBLES DANS L'EAU, MAIS QUI SE DISSOLVENT DANS LES ACIDES, ET QUI NE RÉSULTENT QUE D'UNE BASE UNIE A UN ACIDE, OU D'UN MÉTAL UNI A UN CORPS NON MÉTALLIQUE, MAIS DONT LES PRINCIPES CONSTITUANTS SE TROUVENT COMPRIS PARMI LES SUBSTANCES INSCRITES AU TABLEAU DE LA PAGE 157.

Parmi ces combinaisons se rangent un grand nombre de sels, notamment presque tous les sels neutres que l'acide phosphorique, l'acide arsénique, l'acide carbonique et l'acide borique forment avec les terres et les oxides métalliques proprement dits, par conséquent avec les bases inscrites depuis le n° 4 jusqu'au n° 25. Elles comprennent aussi les combinaisons du soufre avec les métaux des bases inscrites depuis le n° 9 jusqu'au n° 25, et quelques combinaisons du fluor avec des métaux.

Lorsqu'on a reconnu que la combinaison qu'on se propose d'examiner est absolument insoluble, ou du moins très-peu soluble dans l'eau, même lorsqu'on la fait bouillir avec ce liquide, on décante l'eau, et on cherche à dissoudre la substance par le moyen d'un acide. L'acide hydrochlorique est celui qui convient le mieux pour cela dans la plupart des cas. La majeure partie des sels insolubles dans l'eau se dissolvent dans cet acide, surtout lorsqu'on les fait chauffer un peu avec lui. Il y a aussi quelques sulfures métalliques insolubles ou peu solubles dans l'eau que l'acide hydrochlorique dissout avec dégagement de gaz sulfide hydrique, tels sont les sulfures calcique, ferrique et manganeux. Le sulfure zincique, et même le sulfure niccolique, le sulfure cobaltique, et plusieurs autres sulfures métalliques (page 121) se dissolvent aussi dans cet acide, quand, après les avoir réduits en poudre, on les chauffe avec lui. Quelques fluorures métalliques insolubles dans l'eau sont également dissous par l'acide hydrochlorique.

Dans les cas où le sel qu'on veut examiner a pour base de l'oxide mercureux, de l'oxide argentique ou de l'oxide plombique, on se sert d'acide nitrique en place de l'acide hydrochlorique. C'est aussi l'acide nitrique qu'on emploie pour décomposer la plupart des sulfures métalliques.

Quelques combinaisons peu nombreuses, comme le chlorure mercureux et le sulfure mercurique, exigent qu'on les traite par l'eau régale, qui, chauffée avec elles, dissout la première et décompose la seconde. L'eau régale est préférable aussi dans beaucoup de cas à l'acide nitrique pour opérer la décomposition de la plupart des sulfures métalliques.

1. *Marche de l'analyse pour trouver la base ou le métal.*

A. On traite d'abord par la dissolution du sulfide hydrique la dissolution acide et étendue d'eau du sel insoluble. S'il se produit un précipité, la base appartient à celles qui sont comprises depuis le n° 14 jusqu'au n° 25. C'est par conséquent de l'*oxide ferrique*, de l'*oxide cadmique*, de l'*oxide plombique*, de l'*oxide bismuthique*, de l'*oxide cuivrique*, de l'*oxide argentique*, de l'*oxide mercureux*, de l'*oxide mercurique*, de l'*oxide aurique*, de l'*oxide stanneux*, de l'*oxide stannique* ou de l'*oxide antimonique*. Pour distinguer ces oxides l'un de l'autre, on suit la même marche que celle qui a été tracée depuis la page 157 jusqu'à la page 158. Ici il faut remarquer que, quand le sel insoluble contient de l'acide arsénique, le gaz sulfide hydrique précipite aussi ce dernier de la dissolution acide, à l'état de sulfure. Dans la plupart des cas, cependant, il est facile, à l'aide du gaz sulfide hydrique, de précipiter l'oxide métallique précipitable de la dissolution acide avant l'acide arsénique. Ce dernier n'est précipité qu'au bout d'un laps de temps assez long par le gaz sulfide hydrique, et sa précipitation n'a lieu qu'avec le concours de la chaleur (p. 93); les oxides au contraire se précipitent plus tôt, et avec la couleur qui leur est propre, de manière qu'on peut recueillir rapidement sur un filtre ces sulfures métalliques précipités, et qu'on peut ensuite faire bouillir la liqueur filtrée, qui doit exhaler une forte odeur de gaz sulfide hydrique, pour voir s'il ne se produira pas encore aussi un précipité de sulfure d'arsenic. Il ne faut jamais négliger, pour constater le résultat obtenu, d'essayer le sel insoluble au chalumeau en suivant les préceptes qui ont été tracés pag. 96, afin de s'assurer s'il contient ou non de l'acide arsénique.

B. Lorsque la dissolution du sulfide hydrique ne produit pas de précipité dans la dissolution acide du sel, que par conséquent la base n'appartient point à celles qui sont comprises depuis le n° 14 jusqu'au n° 25, on sursature la dissolution acide avec de l'ammoniaque, et on y verse ensuite du sulfhydrate ammonique. S'il

se forme ainsi un précipité noir, ou si la sursaturation par l'ammoniaque en a déjà produit un que noircisse l'addition du sulfhydrate ammonique, la base est une de celles comprises depuis le n° 11, jusqu'au n° 13, et par conséquent de l'*oxide ferreux*, de l'*oxide niccolique* ou de l'*oxide cobaltique*. Pour reconnaître laquelle de ces trois bases est contenue dans le sel, on essaie au chalumeau une petite quantité de ce dernier à l'état solide, épreuve qui fait découvrir aisément l'oxide cobaltique (p. 23), mais un peu plus difficilement les oxides ferreux et niccolique. Si l'on n'a point obtenu de résultat positif au chalumeau, par rapport à ces deux derniers oxides, on essaie une partie de la dissolution acide du sel au moyen d'une dissolution de cyanure ferroso-potassique (p. 20).

Quand le précipité déterminé par le sulfhydrate ammonique a la teinte couleur de chair qui caractérise le sulfure de manganèse, ou lorsque la sursaturation avec l'ammoniaque a déjà produit un précipité qui prend cette teinte couleur de chair par l'addition du sulfhydrate ammonique, la base du sel est de l'*oxide manganeux*.

Si, au contraire, la sursaturation de la dissolution acide du sel avec l'ammoniaque a déterminé un précipité blanc, qui ne change pas de couleur par l'addition du sulfhydrate ammonique, la base est ou de l'*oxide zincique* ou de l'*alumine*. Cependant la *magnésie*, la *chaux*, la *strontiane* et la *baryte* peuvent aussi être précipitées par l'ammoniaque, lorsqu'elles sont combinées, dans le sel insoluble, soit avec de l'acide phosphorique, soit avec de l'acide borique, et quand quelques-unes de leurs métaux le sont avec du fluor. Pour distinguer ces substances les unes des autres, on fait les expériences suivantes.

La présence de l'*oxide zincique* se reconnaît en chauffant, sur du charbon, à la flamme intérieure du chalumeau, une petite quantité du sel insoluble mêlée avec de la soude, ou aussi en le chauffant après l'avoir imbibée d'une solution cobaltique (p. 22). Au reste, quand la quantité d'ammoniaque qu'on a employée pour saturer la dissolution acide du sel est considérable, le précipité se trouve redissous, et il se reproduit une liqueur claire, dans laquelle le sulfhydrate ammonique détermine cependant un précipité blanc, qui est insoluble dans la potasse et l'ammoniaque.

On reconnaît la présence de l'*alumine* en chauffant au chalumeau un peu du sel solide imbibé de solution cobaltique (p. 14), ou bien à ce que le précipité produit par la sursaturation de la liqueur acide au moyen de l'ammoniaque, est soluble dans un excès d'une dissolution de potasse (p. 13). De même, lorsqu'on ajoute du sulfhydrate ammonique à ce précipité, un excès de potasse le dissout.

La présence de la *strontiane* et de la *baryte* se reconnaît à ce que l'acide sulfurique étendu fait naître un précipité blanc dans la dissolution acide du sel étendue de beaucoup d'eau. Pour distinguer ces deux bases l'une de l'autre on verse de l'acide hydrofluosilicique dans la liqueur acide étendue d'eau, ce qui détermine au bout de quelque temps un précipité, lorsque le sel contient de la baryte, et n'en produit point, au contraire, quand la base est de la strontiane.

On constate la présence de la *chaux* en ajoutant à la dissolution acide concentrée du sel, d'abord de l'acide sulfurique, puis de l'alcool. S'il se forme alors un précipité blanc, on peut être certain qu'il y a de la chaux, pourvu qu'on ait préalablement acquis la conviction qu'il n'existe ni baryte, ni strontiane.

La meilleure manière de découvrir la magnésie dans les sels solides que l'eau ne peut dissoudre, consiste à les traiter au chalumeau avec la solution cobaltique (p. 12). On est déjà conduit à admettre que la magnésie fait la base du sel, quand on s'est convaincu que celui-ci ne contient pas d'autres bases terreuses.

C. Si le gaz sulfide hydrique ne produit pas de précipité dans la dissolution acide du sel, s'il ne s'en forme pas non plus en sursaturant la dissolution acide au moyen de l'ammoniaque et ajoutant ensuite du sulfhydrate ammonique, on verse une dissolution de carbonate potassique ou sodique dans une partie de la dissolution acide du sel, après l'avoir étendue d'eau. Si, après que la dissolution a été sursaturée d'alcali, on voit paraître un précipité, soit de suite, soit par l'effet d'une ébullition prolongée, la base est une de celles comprises depuis le n° 4 jusqu'au n° 7, c'est-à-dire de la *magnésie*, de la *chaux*, de la *strontiane* ou de la *baryte*.

Pour distinguer ces substances l'une de l'autre, on ajoute à la dissolution acide et très-étendue du sel un petite quantité d'acide sulfurique étendu, ou mieux de la dissolution de sulfate potassique. Un précipité apparaît-il aussitôt sur-le-champ, la base est ou de la *strontiane* ou de la *baryte*. On reconnaît la présence de cette dernière à ce que l'acide hydrofluosilicique versé dans une autre portion de la dissolution acide et étendue du sel, détermine au bout de quelque temps un précipité blanc.

La *chaux* se reconnaît, lorsque les bases précédentes n'existent point, à ce que la dissolution, après qu'on y a versé une dissolution de chlorure ammonique, et qu'on l'a saturée avec de l'ammoniaque, donne un précipité blanc par les dissolutions des oxalates (p. 10).

Si ce phénomène n'a pas lieu, on ajoute du phosphate sodique à la même liqueur dans laquelle une dissolution d'oxalate a constaté l'absence de la chaux. S'il se forme un précipité blanc, quoique la liqueur contienne de l'ammoniaque libre, on peut être certain de la présence de la *magnésie* (p. 12).

D. Il n'est pas besoin de rechercher des *alcalis* dans la combinaison insoluble dans l'eau, puisque ces bases ne donnent, avec les acides dont

il est ici question, que des sels solubles dans l'eau.

2. *Marche de l'analyse pour trouver l'acide ou le corps non métallique.*

On débute par verser de l'acide hydrochlorique sur un peu de sel sec : l'acide carbonique se reconnaît au dégagement qui a lieu avec effervescence, d'un gaz inodore. Si le carbonate insoluble dans l'eau n'est point en poudre, mais en morceaux, le gaz acide carbonique ne commence souvent à se dégager que quand on chauffe le tout, il faut aussi que l'acide dont on se sert ne soit pas trop concentré. Si l'acide hydrochlorique étendu dégage, avec effervescence, un gaz ayant l'odeur connue du sulfide hydrique, la combinaison qu'on examine contient du *soufre* uni avec un métal.

On essaie ensuite la combinaison insoluble sur des charbons ardens, pour voir s'il ne s'y trouve pas d'acide nitrique, qu'elle ne peut alors contenir qu'autant qu'elle est à l'état de sous-sel, on l'essaie aussi au chalumeau sur du charbon, pour reconnaître s'il y existe de l'acide arsénique, dont cependant la présence a déjà été découverte dans les expériences tendant à trouver la base du sel.

On recherche alors si la combinaison chauffée avec de l'acide sulfurique dans un creuset de platine, corrode le verre, ce qui y annoncerait l'existence d'un *fluorure métallique*, ou si, après qu'on a versé dessus de l'acide sulfurique et de l'alcool, celui-ci, auquel on met le feu, brûle avec une flamme verte, phénomène qui indiquerait la présence de l'acide borique.

On dissout une partie de la combinaison dans de l'acide nitrique, à froid s'il est possible, et à la dissolution acide étendue d'eau on ajoute un peu d'une dissolution de nitrate argentique. S'il se forme ainsi un précipité blanc, la substance qu'on examine contient une *combinaison de chlore*. Mais lorsque la substance qu'on analyse ne se laisse dissoudre que par l'eau régale, comme il arrive au chlorure mercureux, la présence de la combinaison de chlore ne saurait être reconnue de cette manière. Il faut alors faire chauffer la substance avec une dissolution de potasse qui soit bien exempte de chlorure potassique, et recueillir sur un filtre le précipité noir d'oxide mercureux qui se forme ainsi. La présence de la combinaison de chlore se reconnaît ensuite dans la liqueur filtrée en y versant une dissolution de nitrate argentique, après l'avoir sursaturée au moyen de l'acide nitrique.

On verse de l'acide nitrique sur une partie de la substance, et on fait chauffer le tout. S'il s'opère une réaction accompagnée d'un dégagement de vapeurs rutilantes d'acide nitreux, et d'une séparation de soufre, dont la couleur caractéristique ne se prononce point dans le commencement, mais ne devienne visible que par une digestion prolongée avec l'acide nitrique, si ensuite la liqueur étendue d'eau donne un *précipité blanc* insoluble, par l'addition d'une dissolution de nitrate barytique, la combinaison est un *sulfure métallique*. Ce n'est que quand la combinaison est du sulfure de mercure, qu'on doit prendre de l'eau régale en place d'acide nitrique, parce que alors ce dernier seul ne l'attaque point, dans ce cas, il ne se dégage pas de l'acide nitreux, mais du chlore. Si la combinaison est du sulfure de plomb, d'étain ou d'antimoine, en la faisant digérer avec de l'acide nitrique, outre du soufre mis à nu, on obtient encore du sulfate plombique, stannique ou antimonique. Dans ces deux derniers cas, il faut également employer l'eau régale, au lieu de l'acide nitrique, pour opérer la décomposition de la combinaison de soufre.

Enfin, à la dissolution étendue d'eau du sel dans l'acide hydrochlorique, on ajoute une dissolution de chlorure barytique, ou bien on verse dans la dissolution nitrique du sel, une dissolution de nitrate barytique. S'il se produit par là un précipité blanc insoluble, l'acide du sel est de l'acide *sulfurique*, qui ne peut alors être contenu dans la combinaison qu'autant que celle-ci est à l'état de sous-sel.

Lorsque l'acide n'a point été trouvé par les expériences énumérées jusqu'ici, il faut que de l'acide *phosphorique* existe dans la combinaison. Sa présence, surtout dans les combinaisons insolubles, est plus difficile à découvrir que celle de tous les autres acides. C'est pourquoi on est obligé de recourir à plusieurs expériences pour la constater.

Si la combinaison qu'on examine contient un oxide métallique qui puisse être précipité, soit de sa dissolution acide par le gaz sulfide hydrique, soit de la liqueur saturée ou sursaturée avec l'ammoniaque par le sulfhydrate ammonique, et qui par conséquent soit un de ceux compris, soit depuis le n° 15 jusqu'au n° 25, soit depuis le n° 9 jusqu'au n° 14, on précipite cet oxide par la dissolution de sulfide hydrique ou par le sulfhydrate ammonique, et la présence de l'acide phosphorique dans la liqueur filtrée se constate alors de la manière qui a été indiquée p. 73. Si l'acide phosphorique est combiné avec une terre, sa présence est plus difficile encore à découvrir. Lorsque la terre est de la baryte, de la strontiane, de la chaux, ou aussi de la magnésie, après s'être convaincu qu'il n'y a ni acide arsénique, ni acide borique, ni aucun fluorure métallique, on peut très-bien conclure qu'il existe de l'acide phosphorique, lorsque la dissolution hydrochlorique de la combinaison donne un précipité blanc par l'ammoniaque, pourvu qu'on se soit préalablement assuré qu'elle ne contient point d'oxide métallique précipitable par le gaz sulfide hydrique ou par le sulfhydrate ammonique (p. 72).

Le cas dans lequel il est le plus difficile de découvrir la présence de l'acide phosphorique, est celui où cet acide se trouve combiné avec de l'alumine, parce que le phosphate aluminique

se comporte de même que l'alumine pure avec la plupart des réactifs (p. 72). Pour reconnaître la présence de l'acide phosphorique dans le phosphate aluminique, on procède ainsi qu'il a été dit (p. 72).

Il ne faut jamais négliger de chercher à découvrir la présence de l'acide phosphorique par le moyen du chalumeau, en suivant la marche qui a été indiquée p. 74.

VI. De la marche à suivre dans l'analyse qualitative des combinaisons qui sont absolument insolubles ou du moins très-peu solubles dans l'eau et dans les acides, et qui ne résultent que d'une base unie à un acide, ou d'un métal uni à un corps non métallique, mais dont les principes constituans se trouvent compris parmi les substances inscrites au tableau de la page 187.

Parmi ces combinaisons, qui sont insolubles ou très-peu solubles dans l'acide hydrochlorique, l'acide nitrique et même l'eau régale, on ne peut ranger que les suivantes : le *sulfate barytique*, le *sulfate strontianique*, le *sulfate calcique*, le *sulfate plombique*, le *chlorure argentique*, un très-grand nombre de *surphosphates* et quelques *surarséniates*, après qu'ils ont été fortement calcinés.

Quant à ce qui concerne ces dernières, elles ne peuvent être décomposées que par l'ébullition avec de l'acide sulfurique concentré (p. 71) ; elles deviennent alors solubles dans l'eau, quand la base n'est point de la baryte, de la strontiane, de la chaux ou de l'oxide plombique. On les reconnaît en les traitant au chalumeau pour constater si elles contiennent de l'acide arsénique ou aussi de l'acide phosphorique, dont le premier est plus facile à découvrir que le second.

A l'égard des autres combinaisons, elles ont toutes une couleur blanche ; le chlorure argentique seul peut souvent offrir une teinte de gris noirâtre, et, après qu'il a été fondu, une couleur jaunâtre. On distingue le chlorure argentique et le sulfate plombique des sulfates calcique, strontianique et barytique, en ce que les deux premiers, surtout lorsqu'on les a réduits en petits morceaux, noircissent dès qu'on verse dessus un peu de sulfhydrate ammonique. Quant à la manière de distinguer ces combinaisons les unes des autres, on s'y prend pour cela comme il suit :

On fait chauffer légèrement, sur une lampe à esprit de vin, et dans un petit tube de verre scellé à l'un de ses bouts, une faible quantité de la combinaison qu'on veut examiner. Si celle-ci entre aisément en fusion, c'est du *chlorure argentique* ; si elle n'éprouve aucun changement, c'est du *sulfate plombique*. Alors, pour constater le résultat auquel on est arrivé, on essaie encore la substance au chalumeau, afin d'y reconnaître la présence de l'argent ou du plomb (p. 28 et 37).

Si la substance ne subit aucun changement lorsqu'on verse dessus du sulfhydrate ammonique, elle a pour base de la chaux, de la strontiane ou de la *baryte*, combinée avec de l'acide *sulfurique*. Ces trois bases sont plus difficiles à distinguer l'une de l'autre. Après avoir réduit la substance en poudre, on la fait bouillir avec de l'eau, puis on filtre, et l'on divise la liqueur filtrée en deux portions. A l'une on ajoute une dissolution de chlorure barytique, on verse dans l'autre une dissolution d'oxalate. Si, dans les deux cas, il se forme un précipité blanc, et que le premier demeure insoluble dans les acides, la substance est du *sulfate calcique*.

S'il ne se dissout rien de la substance pendant son ébullition avec de l'eau, on la fait bouillir, réduite en poudre, avec une dissolution de carbonate potassique ou sodique ; on filtre ensuite, on sursature la liqueur filtrée avec de l'acide hydrochlorique, et, après l'avoir étendue d'eau, on y ajoute une dissolution de chlorure barytique. S'il se produit un précipité insoluble, la combinaison est, ou du *sulfate strontianique*, ou du *sulfate barytique*. Pour distinguer l'un de l'autre ces deux sels, on verse de l'acide hydrochlorique sur ce qui est resté après l'ébullition avec la dissolution de carbonate potassique ou sodique, on sépare le résidu par la filtration, on évapore à siccité la liqueur filtrée, on verse de l'alcool sur ce qui reste, et on y met le feu. S'il brûle avec une flamme rouge de carmin, la substance est du *sulfate strontianique*, sinon c'est du *sulfate barytique*. On peut aussi verser de l'acide hydrofluo-silicique dans la dissolution hydrochlorique filtrée. Si l'on voit se former au bout de quelque temps un précipité, il est dû à de la baryte ; s'il ne s'en produit pas, la substance qu'on examine est du sulfate strontianique.

VII. De la marche à suivre dans l'analyse qualitative de combinaisons composées qui sont très-solubles dans l'eau, et dont les parties constituantes se trouvent comprises parmi les substances inscrites au tableau de la page 187.

L'analyse qualitative de combinaisons qui contiennent plusieurs principes constituans offre beaucoup plus de difficultés que celle des combinaisons simples. Il est absolument nécessaire, pour les exécuter, de suivre une marche systématique dans les opérations qu'elles exigent, parce qu'autrement on serait fort exposé à laisser échapper un ou plusieurs des principes qui les constituent. Il serait fort difficile de tracer la marche à suivre dans l'analyse qualitative de combinaisons où l'on admettrait la présence de toutes les substances qui ont été découvertes jusqu'à présent. Une pareille instruction, quand bien même on la donnerait réellement, ne serait d'aucune utilité pratique, attendu que la description des procédés à mettre en usage deviendrait trop longue et peu claire, de sorte qu'elle pourrait aisément em-

brouiller et rebuter les commençans. Il me paraît donc plus convenable de n'avoir d'abord égard qu'aux principes constituans qui se présentent le plus fréquemment, après quoi je ferai voir comment, en suivant une marche analogue, on parvient à reconnaître aussi des substances qu'il est plus rare de rencontrer.

Tels sont les motifs pour lesquels, dans les trois chapitres suivans, je n'ai supposé les combinaisons à examiner composées que des substances qui ont été indiquées (p. 157). L'analyse des combinaisons composées offre également moins de difficultés quand celles-ci sont complètement et facilement solubles dans l'eau, que lorsqu'elles ne s'y dissolvent qu'en partie ou pas du tout.

I. *Marche de l'analyse pour trouver les bases.*

A. On rend un peu acide la dissolution concentrée du sel dans l'eau, but dans lequel le mieux est d'y verser quelques gouttes d'acide hydrochlorique. C'est seulement lorsqu'il y a de l'*oxide argentique*, de l'*oxide mercureux* ou une grande quantité d'*oxide plombique*, ce dont on s'aperçoit quand l'addition de quelques gouttes d'acide hydrochlorique détermine un précipité blanc, qu'on choisit pour cela l'acide nitrique étendu. On ajoute ensuite à la dissolution assez de dissolution de sulfide hydrique pour qu'elle exhale sensiblement l'odeur de ce dernier. S'il se produit ainsi un précipité, particulièrement lorsqu'on fait chauffer le tout, les bases sont du nombre de celles qui se trouvent comprises depuis le n° 13 jusqu'au n° 25, c'est-à-dire que la combinaison peut contenir de l'*oxide cadmique*, de l'*oxide plombique*, de l'*oxide bismuthique*, de l'*oxide cuivrique*, de l'*oxide argentique*, de l'*oxide mercureux*, de l'*oxide mercurique*, de l'*oxide aurique*, de l'*oxide stanneux*, de l'*oxide stannique* et de l'*oxide antimonique*. Il peut encore s'y trouver de l'*oxide ferrique*, puisqu'en présence de cet oxide le gaz sulfide hydrique précipite du soufre de la dissolution acide. S'il se forme un précipité blanc laiteux dans la dissolution acide, l'*oxide ferrique* est la seule des bases susceptibles d'être découvertes par ce réactif, qui existe dans la combinaison. Il peut aussi s'y rencontrer de l'*acide arsénique*, cependant il n'est pas possible alors que la combinaison contienne d'autres bases que des alcalis, à moins qu'il n'y ait beaucoup d'un acide libre. Si la solution rendue acide de la combinaison donne, quand on la chauffe avec de la dissolution de sulfide hydrique, un précipité jaune qui se dissolve dans le sulfhydrate ammonique, on peut être certain de la présence de l'acide arsénique, et, si l'on agit sur des combinaisons neutres, de l'absence d'oxides métalliques proprement dits et de terres, parce que l'acide arsénique forme, avec ces dernières bases, des combinaisons qui sont insolubles dans l'eau.

On laisse se déposer le précipité auquel le sulfide hydrique a donné naissance, on décante ensuite le plus qu'il est possible de la liqueur, on ajoute un peu d'ammoniaque au précipité, puis on y verse du sulfhydrate ammonique en excès. Si le précipité se dissout complètement dans ce réactif, de l'*oxide aurique*, de l'*oxide stanneux*, de l'*oxide stannique* et de l'*oxide antimonique* peuvent être contenus dans la combinaison.

On étend d'eau la dissolution dans le sulfhydrate ammonique, et on la décompose par l'acide hydrochlorique étendu, de manière que la liqueur devienne légèrement acide. Les combinaisons de soufre qui pouvaient être dissoutes se précipitent par là, avec la couleur qui leur est propre, mais elles sont mêlées avec du soufre, mis à nu par la décomposition du sulfhydrate ammonique, et qui rend la couleur du précipité plus claire. Cependant, s'il existe à la fois plusieurs des oxides dont les sulfures métalliques sont solubles dans le sulfhydrate ammonique, on les distingue de la manière suivante :

L'*oxide aurique* se reconnaît aisément à l'apparition d'une couleur purpurine, lorsqu'après avoir étendu d'une très grande quantité d'eau la dissolution pure de la combinaison qu'on examine, on y verse quelques gouttes d'une dissolution de chlorure stanneux qui a été aiguisée par de l'acide hydrochlorique libre (p. 49). On le reconnaît encore à ce que l'or métallique brun se précipite lorsqu'on ajoute à la dissolution pure étendue d'eau, une dissolution de sulfate ferreux.

La présence de l'*oxide stanneux* se reconnaît à ce que, dans beaucoup de cas, la combinaison donne, avec une grande quantité d'eau, une dissolution qui n'est point claire, mais laiteuse ; mais principalement à l'apparition d'une couleur purpurine, lorsqu'après avoir étendu la dissolution pure de la combinaison d'une très-grande quantité d'eau, on y ajoute une dissolution aurique étendue.

L'*oxide stannique* et l'*oxide antimonique* sont plus difficiles à découvrir lorsqu'ils se trouvent associés à des oxides de métaux dont les sulfures se dissolvent dans le sulfhydrate ammonique. C'est par la manière dont les sulfures métalliques formés se comportent au chalumeau, qu'on peut le mieux démontrer leur présence, comme celle de l'oxide antimonique peut l'être encore par cette circonstance, que la dissolution hydrochlorique de la combinaison devient laiteuse quand on y ajoute une grande quantité d'eau, toutes les fois qu'elle ne contient pas trop d'acide libre. Si, au contraire, il n'existe qu'un de ces deux oxides, et qu'il n'y ait point d'oxide d'autre métal dont le sulfure soit soluble dans le sulfhydrate ammonique, on n'a pas de peine à les reconnaître, principalement par la couleur particulière de leurs sulfures métalliques.

Lorsque le précipité produit dans la liqueur acide par la dissolution du sulfide hydrique n'est pas complétement dissous par le sulfhydrate ammonique, ou quand ce réactif ne dissout absolument rien du précipité, ce dont on s'aperçoit à ce que, après la digestion et la dilution avec de l'eau, l'acide hydrochlorique, versé en excès dans la liqueur séparée du résidu insoluble par la filtration, ne produit qu'un trouble laiteux dû à du soufre mis en liberté, et ne détermine pas de précipité d'un sulfure métallique, ou, plus facilement encore, à ce qu'après la digestion avec du sulfhydrate ammonique, si l'on fait tomber quelques gouttes de la liqueur filtrée sur une feuille de platine, qu'on les évapore à siccité sur la lampe à esprit-de-vin, et qu'on fasse ensuite rougir la feuille, aucun résidu ne reste sur celle-ci : dans ce cas, dis-je, la combinaison peut encore contenir de l'*oxide cadmique*, de l'*oxide plombique*, de l'*oxide bismuthique*, de l'*oxide cuivrique*, de l'*oxide argentique*, de l'*oxide mercureux* et de l'*oxide mercurique*.

On réunit le précipité de sulfure métallique sur le plus petit filtre possible, et on le lave bien, après quoi on le chauffe avec de l'acide nitrique pur. La plupart du temps, il n'est point nécessaire, dans les analyses qualitatives, de commencer par séparer le précipité du filtre ; on peut le mettre digérer, avec ce dernier et l'acide nitrique, dans un verre ordinaire à essai. Les sulfures métalliques sont décomposés par l'acide nitrique avec le secours de la chaleur, le métal s'oxide et se dissout, et il se sépare du soufre, dont la couleur devient jaune par une digestion prolongée. Lorsque cet effet a eu lieu, on filtre la liqueur, pour la séparer du soufre non dissous.

Le sulfure de mercure fait exception. Il ne se dissout pas le moins du monde dans l'acide nitrique, à moins que celui-ci ne soit très-fort. Il reste avec la couleur qui lui est particulière dans ce cas, c'est-à-dire offrant une teinte noire. On l'essaie au chalumeau, à l'aide duquel on reconnaît très-aisément la présence du mercure, qui peut être contenu dans la combinaison à l'état d'oxide mercurique ou d'oxide mercureux. Si c'est de l'oxide mercurique que celle-ci contient, le sulfure de mercure qu'on a obtenu se sublime, sans éprouver aucun changement, dans un petit tube de verre scellé à l'une de ses extrémités. Si c'est de l'oxide mercureux, en même temps que le sulfure de mercure, il se sublime aussi des globules de mercure. Enfin il peut rester encore un peu de sulfate plombique, lorsque la combinaison contient de l'oxide plombique et que par conséquent du sulfure de plomb se trouve parmi les sulfures. Cependant la plus grande partie de l'oxide plombique est dissoute lorsque la digestion avec l'acide nitrique n'a pas duré trop long-temps.

Lorsqu'on verse de l'ammoniaque en excès dans la dissolution séparée du soufre par la filtration, la coloration de la liqueur en bleu indique la présence de l'*oxide cuivrique*.

Si l'on ajoute un peu d'acide hydrochlorique à une autre portion de la liqueur, et qu'il se produise ainsi un précipité blanc qui ne disparaisse pas par l'addition d'une grande quantité d'eau, mais se dissolve dans l'ammoniaque, la combinaison contient de l'*oxide argentique*, ce dont on peut se convaincre, dès le commencement de la recherche, quand on rend la dissolution acide en y versant de l'acide hydrochlorique.

On ajoute un peu d'acide sulfurique étendu à une autre portion de la liqueur étendue d'eau ; s'il paraît un précipité blanc, la combinaison contenait de l'*oxide plombique*, dont la présence dans des dissolutions concentrées se reconnaît également, dès le début de la recherche, en ajoutant de l'acide hydrochlorique au précipité blanc qui se forme.

On évapore une autre portion de la liqueur dans une très-petite capsule en porcelaine, afin de dissiper la plus grande partie de l'acide nitrique, après quoi on ajoute beaucoup d'eau : s'il se produit ainsi un trouble laiteux, de l'*oxide bismuthique* existait dans la combinaison.

La présence de l'*oxide cadmique* dans la combinaison se reconnaît en traitant sur du charbon, à la flamme intérieure du chalumeau, le précipité des sulfures métalliques mêlé avec de la soude. On aperçoit alors un enduit brun qu'il ne faut pas confondre avec celui que les combinaisons plombiques et bismuthiques produisent dans les mêmes circonstances (p. 27).

B. La liqueur séparée du précipité des sulfures métalliques que la dissolution du sulfide hydrique a fait naître dans la dissolution rendue acide de la combinaison, est traitée de même que si le sulfide hydrique n'avait pas produit de précipité dans cette liqueur acide. Cependant on doit commencer, dans le premier cas, par examiner si elle contient encore des bases fixes. A cet effet, on en évapore quelques gouttes sur une feuille de platine, qu'on fait ensuite rougir ; s'il ne reste rien, il n'y a plus de bases fixes dans la liqueur ; si l'on obtient un résidu, on continue ses recherches, et on sursature la dissolution avec de l'ammoniaque, après quoi on ajoute du sulfhydrate ammonique à la liqueur ammoniacale. On peut conclure, d'après le précipité qui se forme, qu'il existe de l'*oxide ferrique*, de l'*oxide ferreux*, de l'*oxide niccolique*, de l'*oxide cobaltique*, de l'*oxide zincique*, de l'*oxide manganeux* et de l'*alumine*.

On filtre le précipité obtenu, et on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes de sulfhydrate ammonique. Puis, sans le détacher du filtre, on le fait digérer, dans un petit verre à essai, avec un peu d'acide hydrochlorique étendu, jusqu'à ce que le tout n'exhale plus l'odeur du gaz sulfide hydrique, alors on filtre la liqueur, et on la chauffe avec un peu d'acide nitrique. Si le précipité n'est pas complétement décomposé et dissous par l'acide

hydrochlorique, ce qui arrive quand, parmi les sulfures métalliques précipités par le sulfhydrate ammonique, il se trouve du sulfure de nickel ou du sulfure de cobalt, on le fait digérer de suite avec de l'acide nitrique, ou bien, après l'addition de l'acide hydrochlorique, on ajoute encore de l'acide nitrique.

Quand on précipite l'oxide niccolique par le sulfhydrate ammonique, dans les analyses qualitatives, il ne faut pas perdre de vue, que le sulfure niccolique précipité n'est pas complétement insoluble dans un excès du réactif, et que la liqueur qui surnage le précipité est colorée en noir.

On verse de l'ammoniaque en excès dans la liqueur acide, on recueille sur un filtre le précipité qui s'est produit, et on le lave. Il peut contenir de l'*oxide ferrique* et de l'*alumine*. S'il a une couleur blanche, il n'est composé que d'alumine seule; s'il est brun, les deux bases peuvent s'y trouver ensemble. Pour acquérir une notion certaine à cet égard, on le dissout dans un peu d'acide hydrochlorique, sans le détacher du filtre, on filtre la dissolution, et on y ajoute une dissolution de potasse pure en excès. L'oxide ferrique est ainsi précipité, mais l'alumine reste dissoute. On verse dans la liqueur filtrée une dissolution de chlorure ammonique, qui produit un précipité blanc lorsque la combinaison contient de l'alumine. L'oxide ferrique peut avoir été à l'état d'oxide ferrique ou à celui d'oxide ferreux dans la combinaison, et, en ajoutant à la dissolution pure de cette dernière une dissolution aurique, de l'or métallique se précipite sous la forme d'une poudre brune, c'est une preuve de la présence de l'*oxide ferreux*.

Lorsque la liqueur qu'on a séparée par la filtration du précipité auquel l'ammoniaque a donné naissance, est colorée en bleu, on peut conclure qu'elle contient de l'*oxide niccolique*, et, si elle est faiblement rouge, admettre qu'il existe de l'*oxide cobaltique* dans la combinaison. Au reste, l'oxide cobaltique, même en aussi petite quantité que possible, et mêlé avec beaucoup d'autres oxides, se reconnaît très-aisément au chalumeau par la propriété qu'il a de colorer le sel de phosphore et le borax en bleu intense, dans la flamme tant intérieure qu'extérieure (p. 23).

La liqueur ammoniacale est mêlée avec une dissolution de potasse pure. S'il se forme ainsi un précipité vert-pomme clair, il y a de l'*oxide niccolique* dans la combinaison. Si le précipité a une autre couleur, et qu'il brunisse par l'effet de son exposition à l'air, la combinaison contient de l'*oxide manganeux*, de la présence duquel on peut très-aisément se convaincre par le moyen du chalumeau (p. 20).

La liqueur séparée par la filtration du précipité auquel la potasse a donné lieu, est précipitée au moyen du sulfhydrate ammonique. On grille légèrement le précipité sur du charbon au chalumeau, après quoi il est très-facile de reconnaître, à l'aide de ce dernier, s'il contient de l'*oxide cobaltique*, de l'*oxide zincique* et de l'*oxide manganeux*.

C. Il reste encore à examiner la liqueur qui a été séparée par la filtration du précipité auquel le sulfhydrate ammonique avait donné lieu après la saturation par l'ammoniaque de la dissolution rendue acide de la combinaison. On commence par rechercher si elle contient encore des bases fixes. A cet effet, on en évapore quelques gouttes sur une feuille de platine qu'on fait ensuite rougir; s'il ne reste rien, on n'a pas besoin de recourir à d'autre épreuve pour être certain de la non-existence de bases fixes, puisqu'il ne peut plus s'en trouver aucune en dissolution dans la liqueur; mais si l'on obtient un résidu, la liqueur peut contenir encore de la *magnésie*, de la *chaux*, de la *strontiane*, de la *baryte*, de la *soude* et de la *potasse*.

On sursature la liqueur avec de l'acide hydrochlorique, pour détruire l'excès de sulfhydrate ammonique qu'on y a ajouté, puis on la chauffe jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du sulfide hydrique, et on la sépare par la filtration du soufre très-divisé qui a été mis en évidence. Alors on verse dans la liqueur une dissolution de carbonate ammoniacal, qu'on a soin d'y mettre en excès, et l'on fait chauffer un peu le tout, afin de chasser le gaz acide carbonique libre. Le précipité qui se produit par là peut contenir de la *chaux*, de la *strontiane* et de la *baryte*.

On le dissout dans de l'acide hydrochlorique, et l'on ajoute à une partie de la dissolution une ou quelques gouttes d'acide sulfurique très-étendu, ou mieux une petite quantité d'une dissolution assez étendue de sulfate potassique. S'il se forme sur le champ un précipité, les trois terres peuvent exister dans la liqueur; mais si la liqueur ne se trouble qu'au bout d'un certain laps de temps, elle ne contient que de la *chaux*. Dans le premier cas, on ajoute ensuite à une partie de la liqueur étendue de l'acide sulfurique également étendu, qu'on y met en très-léger excès, on chauffe le tout et on sépare le précipité par la filtration. On verse de l'ammoniaque dans la liqueur filtrée, afin de l'en sursaturer un peu, puis on y ajoute une dissolution, soit d'acide oxalique, soit d'un oxalate. Si par là on obtient, du moins au bout de quelque temps, un précipité blanc, il existe de la chaux; mais s'il ne se forme pas de précipité, on doit être persuadé de l'absence de cette terre.

Le précipité déterminé par l'acide sulfurique peut être formé de *baryte* ou de *strontiane*, ou de ces deux terres, soit seules, soit même mêlées avec de la chaux, si cette dernière a trahi sa présence dans la liqueur filtrée. Il est exempt de chaux, au contraire, lorsqu'on n'a point trouvé de celle-ci dans la liqueur filtrée. Pour acquérir la certitude à cet égard, on verse de l'acide hydrofluosilicique dans une autre portion de la dissolution hydrochlorique des terres. S'il se produit un précipité au bout de quelque temps, la

présence de la baryte est indiquée par là. On sépare la liqueur du précipité par la filtration, et on y ajoute une dissolution de sulfate potassique. Si l'on voit paraître sur-le-champ un précipité, c'est une preuve qu'avec la *baryte* se trouvait aussi de la strontiane, qui existe seule ou avec de la chaux lorsque l'acide hydrofluosilicique a constaté l'absence de la baryte.

Quand de la chaux, de la strontiane ou de la baryte a été précipitée par le carbonate ammoniacal, il peut encore exister de la magnésie, de la soude et de la potasse dans la liqueur séparée du précipité par la filtration. La même chose peut avoir lieu également lorsque la dissolution du carbonate ammoniacal n'a point fait naître de précipité dans la dissolution hydrochlorique. Dans le premier cas, il ne faut pas négliger la précaution d'évaporer à siccité, sur une feuille de platine, quelques gouttes de la liqueur qu'on a séparée des carbonates terreux par la filtration, et de faire ensuite rougir la feuille, pour voir s'il reste ou non un résidu fixe, car, s'il ne reste rien, on n'a pas besoin de pousser plus loin les recherches relatives aux bases fixes.

Pour constater ensuite la présence des deux alcalis fixes, et aussi celle de la magnésie, on verse dans une portion de la liqueur une dissolution de phosphate sodique. Si ce réactif détermine, au bout de quelque temps, un précipité blanc, c'est bien là une preuve qu'il y a de la magnésie, mais de la potasse et de la soude peuvent exister aussi, en même temps que cette terre alcaline.

Cependant s'il n'y a point de magnésie, et que par conséquent il ne se produise pas de précipité, on évapore à siccité l'autre portion de la liqueur dans laquelle il n'a point été versé de phosphate sodique, et l'on fait rougir le résidu dans un petit creuset de porcelaine, jusqu'à ce qu'il ne se volatilise plus de sels ammoniques, puis on dissout la plus grande partie, mais non la totalité, du résidu calciné dans une très-petite quantité d'eau, on ajoute un peu d'alcool à la liqueur, et on y verse ensuite une dissolution alcoolique de chlorure platinique. S'il se produit un précipité jaune clair, c'est une preuve que la combinaison contenait de la *potasse*. Mais s'il ne se forme pas de précipité, il doit y avoir de la *soude*, pourvu qu'on se soit préalablement convaincu de l'absence de la magnésie, et que néanmoins on sache que la liqueur séparée des carbonates terreux par la filtration, contient encore des principes constituans fixes.

Cependant, après qu'on a constaté la présence de la potasse au moyen du chlorure platinique, il peut encore y avoir avec elle de la soude. Mais cette dernière est très facile à découvrir, même lorsque la quantité de potasse l'emporte de beaucoup sur la sienne, en soumettant ce qui reste du résidu calciné non encore examiné, à l'action de la flamme du chalumeau, sur un fil de platine. Si la flamme extérieure du chalumeau prend une couleur violette, il n'existe que de la potasse; mais si elle devient très jaune, il y a eu de la soude seulement, ou de la soude et de la potasse en même temps (p. 3), ce qui résulte déjà de la réaction du chlorure platinique.

Il faut seulement ne pas perdre de vue, dans ces expériences, que le fil de platine seul peut quelquefois communiquer à la flamme une couleur jaunâtre qui ne saurait cependant être confondue avec celle que produisent les sels sodiques. Le fil de platine produit souvent cette teinte jaunâtre de la flamme quand il avait été préalablement humecté avec la sueur des mains ou avec de la salive. Le chlorure sodique de ces humeurs paraît alors causer la coloration de la flamme. S'il y avait, dans quelques cas, des doutes à cet égard, on pourrait aisément, en chauffant un sel sodique, et de préférence le chlorure sodique, sur du fil de platine à la flamme du chalumeau, se convaincre de la différence qui existe entre la coloration jaune mise en évidence de cette manière et celle qui résulte du fil de platine seulement.

Cependant, si la liqueur séparée des carbonates terreux par la filtration contient réellement de la magnésie, ce dont il est facile de se convaincre par la dissolution du phosphate sodique, les opérations ultérieures de l'analyse présentent plus de difficultés. On emploie alors l'autre portion de la liqueur hydrochlorique à laquelle on n'a point ajouté de phosphate sodique. Lorsqu'on sait positivement que les bases contenues dans la substance qu'on examine y sont à l'état de chlorures métalliques ou de nitrates (ce qu'on apprend par l'autre partie de l'analyse destinée à faire trouver les acides), et lorsque, dans le cours de l'analyse elle-même, on n'a ajouté que de l'acide hydrochlorique, ou de l'acide nitrique, mais point d'acide sulfurique, il n'est besoin que d'évaporer jusqu'à siccité, dans une capsule de porcelaine, la liqueur qu'on veut examiner, après quoi on fait rougir le résidu fortement et long-temps, au contact de l'air, soit dans un petit creuset de platine, soit, s'il existe des nitrates, dans un petit creuset de porcelaine. Dans le dernier cas, on peut favoriser la décomposition de l'acide nitrique en ajoutant peu à peu, et avec précaution, à la masse fondue, une petite quantité d'une matière organique quelconque, pourvu que celle-ci ne contienne pas de principes constituans fixes, il se produit ainsi une détonation. Après la calcination, on traite la masse restante par l'eau. Si, avant d'avoir été rougie, elle n'était composée que de chlorures métalliques, la calcination au contact de l'air a décomposé en partie le chlorure magnésique, et mis à nu de la magnésie, qui est combinée avec du chlorure magnésique non encore décomposé; cette combinaison est presque insoluble dans l'eau, tandis que les alcalis s'y dissolvent à l'état de chlorures métalliques, et se trouvent contenus dans la liqueur filtrée. Maintenant celle-ci peut

contenir ou du chlorure potassique, ou du chlorure sodique, ou tous deux à la fois, on s'éclaire à cet égard en suivant la marche tracée (page 187).

Si cependant, avant de subir la calcination, la masse était composée de nitrates, l'action du feu a converti le nitrate magnésique en magnésie pure, qui n'est point dissoute par l'eau, tandis que les alcalis, à l'état de nitrates ou de carbonates, se dissolvent dans ce liquide, et peuvent être reconnus dans la liqueur séparée de la magnésie par la filtration.

Mais lorsque, dans la substance qu'on se propose d'examiner, les bases sont combinées avec de l'acide sulfurique, l'analyse qualitative doit suivre une toute autre marche, car le sulfate magnésique ne se décompose pas plus que les sulfates alcalins par la calcination. Il est difficile, en présence de la magnésie, que les substances très-solubles contiennent d'autres combinaisons que des sulfates, des nitrates ou des chlorures métalliques. Lorsqu'il existe de l'acide sulfurique, on évapore la liqueur à siccité, et on fait rougir le résidu afin de chasser les sels ammoniques qui ont été produits dans le cours de l'opération. Si la combinaison qu'on examine, outre des sulfates, contient encore des nitrates ou des chlorures métalliques, on ajoute un peu d'acide sulfurique à la masse rougie, et l'on dissipe la petite quantité de cet acide qu'on a mise en excès par une légère calcination; on dissout ensuite le résidu dans de l'eau, et à la dissolution on ajoute une dissolution d'acétate barytique en excès, ce qui précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate barytique. La liqueur séparée de ce précipité par la filtration, contient de l'acétate barytique qui a été mis en excès, de l'acétate magnésique, et les alcalis, quand il y en a, combinés avec de l'acide acétique. On évapore la dissolution jusqu'à siccité, et on fait rougir le résidu sec dans une petite capsule de porcelaine qui avait déjà servi auparavant à l'évaporation. Après la calcination, on verse de l'eau sur le résidu; du carbonate barytique et du carbonate magnésique, ou, si la calcination a été très-forte, de la magnésie pure, restent alors, tandis que les alcalis, s'il s'en trouve, se dissolvent, à l'état de carbonates. Il est facile alors de constater la présence et la nature des alcalis dans la dissolution, surtout lorsqu'on les convertit en chlorures métalliques à l'aide de l'acide hydrochlorique.

D. Il est impossible, dans le cours de cette opération, de constater la présence de l'ammoniaque. On la reconnaît en versant de la dissolution de potasse pure sur une portion de la substance qu'il s'agit d'examiner, et chauffant un peu le tout: une odeur ammoniacale se dégage alors, et une baguette de verre trempée dans l'acide hydrochlorique, qu'on tient sur la surface du liquide, donne lieu à des nuages blancs.

—

2. *Marche de l'analyse pour trouver les acides.*

On commence par verser de l'acide hydrochlorique étendu dans une portion de la dissolution concentrée de la combinaison, afin de se convaincre, par l'effervescence qui a lieu, de la présence de l'acide carbonique ou du soufre. Si le gaz qui se dégage en faisant effervescence n'a point d'odeur, c'est de l'acide carbonique; s'il exhale celle bien connue du *sulfide hydrique*, la combinaison contient du soufre à l'état de sulfure métallique. Au reste, il peut y avoir aussi, dans ce dernier cas, de l'acide carbonique, dont on constate la présence par les opérations subséquentes de l'analyse.

On verse une dissolution de chlorure barytique dans une autre portion de la dissolution de la combinaison, qui doit être neutre, ou du moins ne pas être acide. Au lieu d'une dissolution de chlorure barytique, on en prend une de nitrate barytique, si la combinaison contient de l'oxide plombique, de l'oxide argentique ou de l'oxide mercureux. Se produit-il ainsi un précipité, il peut y avoir dans la combinaison de l'acide *sulfurique*, de l'acide *phosphorique*, de l'acide *arsénique*, de l'acide *borique* et aussi du *fluor*. Lors même qu'il existe de l'acide carbonique, cet acide donne également lieu à un précipité par l'addition d'un sel barytique dissous.

On ajoute ensuite au précipité de l'acide hydrochlorique étendu, ou, si l'on s'est servi du nitrate barytique, de l'acide nitrique étendu. Si, après l'addition d'une suffisante quantité d'eau, cet acide dissout complètement le précipité déterminé par le sel barytique, c'est une preuve que la combinaison ne contient pas d'acide sulfurique. Si le précipité se dissout avec effervescence, et qu'il ne reparaisse point lorsque la dissolution acide, qui ne doit cependant contenir que le moins possible d'acide libre, est soumise à l'ébullition et saturée avec de l'ammoniaque, le précipité auquel le sel barytique a donné naissance n'est produit que par de l'acide carbonique, dont la présence avait d'ailleurs été déjà constatée auparavant. Cependant si la dissolution du sel barytique a précipité en même temps de l'acide borique, le plus souvent l'ammoniaque ne peut précipiter le borate barytique d'une dissolution acide, ce borate se dissolvant largement dans les dissolutions de sels ammoniacaux, de chlorure barytique et d'autres sels.

Si le précipité se dissout avec effervescence dans l'acide, et qu'il reparaisse par la saturation de la liqueur avec de l'ammoniaque, il existait de l'acide carbonique avec un ou plusieurs des acides qui viennent d'être nommés. Cependant, quoique cet effet n'ait point lieu, il peut encore y avoir, dans la combinaison, de l'acide phosphorique, de l'acide arsénique, de l'acide borique et du *fluor*.

La présence de l'acide arsénique se reconnaît au moyen de la dissolution du sulfide hydrique.

nul oxide métallique ne saurait, par sa présence, masquer la couleur du précipité produit par ce réactif, car, lorsque de l'acide arsénique existe, il ne peut y avoir avec lui que des alcalis, cet acide formant avec les terres et les oxides métalliques des combinaisons qui sont insolubles dans l'eau, à moins qu'elles ne contiennent un excès d'acide. Il est plus facile encore de se convaincre de la présence de l'acide arsénique avec le secours du chalumeau.

La présence de l'*acide borique* se reconnaît en ajoutant à la combinaison de l'acide sulfurique et de l'alcool, et mettant le feu à ce dernier, qui brûle alors avec une flamme verdâtre. Celle du *fluor* est annoncée par un dégagement de vapeurs qui attaquent le verre, lorsqu'on traite la combinaison par l'acide sulfurique. Mais celle de l'*acide phosphorique* est beaucoup plus difficile à découvrir. Après s'être convaincu de l'absence de l'acide arsénique, de l'acide borique et du fluor, on démontre la présence de l'acide phosphorique à l'aide du précipité qu'une dissolution de chlorure barytique ou de chlorure calcique fait naître dans la dissolution concentrée de la combinaison, précipité qui disparaît par l'addition de l'acide hydrochlorique ou de l'acide nitrique, et qui reparaît par la saturation de la liqueur avec de l'ammoniaque. Mais si les acides précédens, soit tous, soit un seul ou quelques-uns d'entre eux, existent, il faut s'y prendre d'une autre manière pour constater la présence ou l'absence de l'acide phosphorique.

Si, parmi ces acides, il n'y a que de l'acide arsénique, on le sépare à l'aide de la dissolution du sulfide hydrique, dont on ajoute une assez grande quantité pour que la liqueur, préalablement rendue acide, exhale fortement l'odeur du sulfide hydrique, après quoi on fait bouillir le tout, et on sépare, par la filtration, le sulfure d'arsenic qui s'est produit. On peut alors reconnaître la présence ou l'absence de l'acide phosphorique dans la liqueur filtrée, en y versant, après l'avoir saturée, une dissolution de chlorure barytique ou de chlorure calcique. S'il n'existe que du fluor, on verse de l'acide sulfurique sur la combinaison, et on chauffe le tout dans un petit creuset de platine, jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus rien, on dissout le résidu dans l'eau, et on ajoute à la dissolution un peu d'acide hydrochlorique, puis une dissolution de chlorure barytique, on sépare, par la filtration, le sulfate barytique qui s'est formé, et on sature la liqueur filtrée avec de l'ammoniaque, qui donne lieu à un précipité lorsqu'il y a de l'acide phosphorique. S'il existe de l'acide borique, on peut déjà reconnaître la présence de l'acide phosphorique à ce que le précipité déterminé par la dissolution de chlorure barytique ou de chlorure calcique, ne disparaît point par l'addition d'une très grande quantité d'eau, et n'est pas non plus soluble dans de petites quantités de sels ammoniacaux, de chlorure barytique, de chlorure calcique et d'autres sels dissous, ce qui arriverait s'il n'y avait que de l'acide borique.

Une dissolution de nitrate argentique offre souvent le plus sûr moyen de reconnaître la présence de l'acide phosphorique après qu'on en a séparé l'acide arsénique, si l'on applique les mesures de précaution indiquées p. 72 et 73. Il est surtout important, quand on a écarté l'acide arsénique, d'éliminer complètement l'hydrogène sulfuré, parce qu'autrement l'addition du nitrate argentique dissous pourrait opérer un précipité noir de sulfure argentique.

Lorsqu'une dissolution de chlorure barytique a produit, dans la dissolution concentrée de la combinaison, un précipité que l'addition d'acide hydrochlorique ou d'acide nitrique ne fait point disparaître, ou ne dissout qu'en partie, la combinaison contient de l'*acide sulfurique*. En traitant ensuite comme il vient d'être dit la liqueur séparée du sulfate barytique par la filtration, on constate si, en même temps que cet acide, il y avait aussi de l'acide arsénique, de l'acide phosphorique, de l'acide borique ou du fluor.

On reconnaît la présence d'une *combinaison de chlore* lorsqu'une dissolution de nitrate argentique, versée dans celle de la substance qu'on examine, détermine un précipité blanc qui ne disparaît point par l'acide nitrique étendu.

Enfin on acquiert la conviction de la présence de l'*acide nitrique* en projetant un peu de la combinaison sur des charbons ardens, ce qui donne lieu à un bruit de détonation lorsque cet acide existe. On peut également recourir ici aux autres méthodes qui ont été indiquées p. 65 pour découvrir l'acide nitrique.

VIII. DE LA MARCHE À SUIVRE DANS L'ANALYSE QUALITATIVE DES COMBINAISONS CONNUES QUI SONT OU SOLUBLES SEULEMENT EN PARTIE OU TOUT-A-FAIT INSOLUBLES DANS L'EAU, MAIS SOLUBLES DANS LES ACIDES, ET DONT LES PRINCIPES CONSTITUANS SE TROUVENT COMPRIS PARMI LES SUBSTANCES INSCRITES AU TABLEAU DE LA PAGE 150.

Parmi ces combinaisons, se rangent celles qui ont été désignées p. 150. On peut également examiner de la même manière tous les alliages contenant les métaux des bases qui ont été indiquées p. 150.

On traite d'abord par l'eau la combinaison qu'il s'agit d'examiner. Si elle se dissout en partie, on soumet la dissolution aux recherches prescrites dans le chapitre précédent. Si elle ne se dissout point dans l'eau, on la dissout dans de l'acide hydrochlorique, ou, quand elle contient soit de l'oxide plombique, soit de l'oxide argentique, soit de l'oxide mercureux, dans de l'acide nitrique. On aide à l'action de ces acides par la chaleur, surtout quand il existe des sulfures métalliques. Dans ce cas on peut fréquemment aussi recourir avec beaucoup d'avantage à l'eau régale, qui, ainsi qu'il a déjà été dit p. 107, attaque même

les combinaisons sur lesquelles l'acide hydrochlorique et l'acide nitrique seuls sont sans action.

La portion de la combinaison qui reste quand l'eau ne dissout celle-ci qu'en partie, est traitée de la même manière que les substances tout-à-fait insolubles dans l'eau.

Les alliages sont la plupart du temps solubles dans l'acide nitrique. Quelques-uns, en petit nombre, se dissolvent aussi dans l'acide hydrochlorique. D'autres ne sont dissous que par l'eau régale. C'est ce qu'on reconnaît d'après la solubilité des métaux isolés dans les divers acides, sujet dont il a été traité au chapitre troisième de la première division de cet ouvrage.

1. *Marche de l'analyse pour trouver les bases.*

La marche de l'analyse pour trouver les bases dans la dissolution acide, ressemble, sous beaucoup de rapports, à celle que j'ai tracée, dans le quatrième chapitre, pour l'analyse des combinaisons solubles dans l'eau. Cependant elle offre quelques modifications, parce que, dans le cas supposé précédemment, il n'était point nécessaire d'avoir égard à des terres et à des oxides métalliques proprement dits, lorsqu'il existait de l'acide phosphorique, de l'acide arsénique, de l'acide carbonique et de l'acide borique, et parce qu'en la présence de ces derniers acides l'absence des terres et des oxides métalliques était déjà suffisamment démontrée par l'insolubilité dans l'eau des combinaisons auxquelles ces substances donnent lieu en s'unissant ensemble. Par la même raison, il n'était pas nécessaire non plus d'aller à la recherche du soufre, lorsqu'il existait des oxides métalliques proprement dits dans la combinaison.

A. On ajoute à la dissolution acide une dissolution de sulfide hydrique, et le précipité résultant de là est traité ensuite par le sulfhydrate ammonique de la manière qui a été indiquée dans le chapitre précédent (p. 164). S'il y a de l'*acide arsénique* dans la combinaison, cet acide est également précipité par la dissolution de sulfide hydrique, et le sulfure d'arsenic produit se dissout aussi dans le sulfhydrate ammonique. Lorsqu'il existe en même temps de l'*oxide stannique* et de l'*oxide antimonique*, il est souvent difficile de reconnaître avec certitude la présence de ces trois substances. Celle de l'acide arsénique se découvre aisément alors, en traitant la combinaison avec de la soude, au chalumeau, sur du charbon. Celle de l'oxide antimonique est décelée par la couleur tirant sur le jaune orange du précipité qui a lieu quand on décompose par l'acide hydrochlorique étendu la dissolution étendue d'eau des sulfures métalliques dans le sulfhydrate ammonique. Mais, en présence de ces deux substances, il est plus difficile de déterminer s'il existe aussi ou non de l'oxide stannique. Le mieux alors est de faire sécher le sulfure métallique que l'acide hydrochlorique étendu a précipité de la dissolution étendue d'eau dans le sulfhydrate ammonique, puis de le chauffer fortement, et, autant que possible, à l'abri du contact de l'air, dans un tube de verre scellé à l'une de ses extrémités, opération dans laquelle il se sublime du sulfure d'arsenic et du soufre, et il reste du sulfure d'étain et du sulfure d'antimoine au minimum de sulfuration. On dissout ce résidu dans de l'acide hydrochlorique concentré, avec le secours de la chaleur. La dissolution, étendue d'eau, contient alors de l'oxide antimonique, et aussi de l'oxide stanneux s'il y avait de l'oxide stannique dans la combinaison, la présence de ce dernier est ensuite facile à constater par la dissolution d'or.

Si les sulfures métalliques précipités de la dissolution acide de la combinaison par celle du sulfide hydrique, ne sont pas dissous entièrement, ou même ne le sont pas du tout par le sulfhydrate ammonique, il peut encore exister dans la combinaison de l'*oxide cadmique*, de l'*oxide plombique*, de l'*oxide bismuthique*, de l'*oxide cuivrique*, de l'*oxide argentique*, de l'*oxide mercureux* et de l'*oxide mercurique*. On reconnaît ces métaux de la même manière précisément que celle qui a été indiquée dans le chapitre précédent, p. 165.

B. La liqueur séparée du précipité auquel la dissolution du sulfide hydrique a donné lieu, est ensuite traitée comme il a été dit dans le chapitre précédent, afin de s'assurer si elle contient encore des bases fixes. Si elle en contient, on sursature la dissolution avec de l'ammoniaque, puis on ajoute du sulfhydrate ammonique. Le précipité qui résulte de là peut être dû à la présence de l'*oxide ferrique*, de l'*oxide ferreux*, de l'*oxide niccolique*, de l'*oxide cobaltique*, de l'*oxide zincique*, de l'*oxide manganeux* et de l'*alumine*; mais il peut aussi se trouver dans ce précipité de la *magnésie*, de la *chaux*, de la *strontiane* ou de la *baryte*, lorsque ces bases sont combinées avec de l'acide phosphorique ou de l'acide borique, ou quand quelques-uns de leurs métaux sont unis à du fluor. On traite d'abord ce précipité presque de la manière qui a été indiquée, dans le chapitre précédent, pour la recherche des bases précipitées en pareille circonstance. On le fait digérer avec de l'acide hydrochlorique ou de l'eau régale, et, dans le premier cas, on chauffe la dissolution filtrée avec de l'acide nitrique.

Ici comme p. 166, il faut faire attention que le sulfure niccolique n'est pas tout-à-fait insoluble dans un excès de sulfhydrate ammonique et que la liqueur surnageante est colorée en noir.

Ensuite on verse dans la liqueur de l'acide sulfurique étendu. Si elle contient de la strontiane et de la baryte, ces bases se précipitent complètement, sinon de suite, du moins au bout de quelque temps, à l'état de sulfates barytique et strontianique. La chaux se précipite aussi en partie, lorsqu'elle est abondante et que

la dissolution n'est pas trop étendue. On réunit le précipité sur un filtre sans le laver, puis on le traite par une grande quantité d'eau, lorsque celle-ci n'en dissout rien, il ne peut contenir que des sulfates strontianique et barytique, mais s'il se dissout en partie, de la chaux peut s'y trouver avec la baryte et la strontiane. Il est facile de constater la présence de cette chaux dans la liqueur filtrée, en y versant la dissolution d'un oxalate. Le résidu non dissous, qui peut contenir les sulfates barytique et strontianique, est ensuite traité par une dissolution de carbonate potassique ou sodique, ainsi qu'il a été dit dans le chapitre précédent (p. 166).

La liqueur acide séparée des sulfates terreux par la filtration, est sursaturée avec de l'ammoniaque. Ce réactif en précipite principalement de l'*oxide ferrique* et de l'*alumine*, mais il y fait naître aussi un précipité de magnésie, lorsque la liqueur contient de l'acide phosphorique. On traite le précipité par une dissolution de potasse pure, avec laquelle on le fait bouillir, ce qui laisse de côté l'oxide ferrique et la magnésie, et les dépouille en grande partie de leur acide phosphorique, tandis que l'alumine se dissout, et peut être précipitée de la liqueur par une dissolution de chlorure ammonique. Le chalumeau fait aisément reconnaître la présence de l'oxide ferrique dans le résidu qui ne s'est point dissous, mais celle de la magnésie est plus difficile à constater. C'est pourquoi il faut dissoudre ce résidu dans de l'acide hydrochlorique, et sursaturer la dissolution acide avec de l'ammoniaque, qui précipite l'oxide ferrique, mais laisse la plus grande partie de la magnésie dans la dissolution, où l'on peut la découvrir à l'aide de différens réactifs (p. 11).

La liqueur séparée par la filtration du précipité auquel la sursaturation avec l'ammoniaque a donné lieu, et qui peut contenir de l'oxide ferrique, de l'alumine et de la magnésie, est elle-même susceptible de tenir en dissolution de l'*oxide niccolique*, de l'*oxide cobaltique*, de l'*oxide manganeux* et de l'*oxide zincique*. On la traite exactement comme il a été dit dans le chapitre précédent, p. 166.

C. La liqueur séparée par la filtration du précipité que le sulfhydrate ammonique a produit dans la dissolution préalablement sursaturée avec de l'ammoniaque, est d'abord examinée dans la vue de découvrir si elle contient encore des principes constituans fixes, et si l'on reconnaît qu'il y en a réellement, on la traite de même que la liqueur correspondante dans le chapitre précédent (p. 166). A cet égard je ferai remarquer qu'à peine est-il nécessaire d'aller à la recherche de la présence des *alcalis*, puisque ceux-ci forment, avec les acides dont il s'agit, des sels qui sont solubles dans l'eau.

2. *Marche de l'analyse pour trouver les acides.*

Quelques-uns de ces acides sont beaucoup plus difficiles à découvrir dans les combinaisons dont il est question ici, que dans celles qui sont solubles dans l'eau.

La présence de l'*acide carbonique* dans toutes, et celle du *soufre* dans quelques-unes de ces substances, se reconnaît à l'effervescence qui a lieu quand on verse de l'acide hydrochlorique étendu sur une certaine quantité de la combinaison. Si le gaz qui se dégage avec effervescence n'a point d'odeur, la combinaison ne contient que de l'acide carbonique, mais si le gaz exhale l'odeur du sulfide hydrique, il peut y avoir en même temps du soufre et de l'acide carbonique dans la combinaison. En pareil cas on examine si le gaz qui se dégage contient de l'acide carbonique. A cet effet on introduit la combinaison qu'on veut essayer dans un verre clos avec un bouchon que traverse un petit tube de dégagement courbé deux fois à angle droit, on verse dessus de l'acide hydrochlorique étendu, et on fait passer le gaz à travers une dissolution de chlorure barytique ou de chlorure calcique à laquelle on a ajouté un peu d'ammoniaque. Si le courant de ce gaz produit un précipité blanc qui se dissolve avec effervescence dans l'acide hydrochlorique, de l'acide carbonique est contenu dans la combinaison. Il est nécessaire, dans cette expérience, de tenir la liqueur à l'abri du contact de l'air.

Une portion de la combinaison est dissoute dans de l'acide hydrochlorique, ou, s'il existe soit de l'oxide argentique, soit de l'oxide mercureux, soit de l'oxide plombique, dans de l'acide nitrique. On étend d'eau la dissolution, et on y ajoute une dissolution soit de chlorure barytique, soit de nitrate barytique, si l'on a employé de l'acide nitrique au lieu d'acide hydrochlorique. Lorsqu'il se produit ainsi un précipité blanc, on conclut que la combinaison contient de l'*acide sulfurique*. Si, en faisant chauffer une partie de cette combinaison avec de l'acide nitrique, une réaction a lieu, avec dégagement de vapeurs jaunes d'acide nitreux et avec séparation de soufre, et que ensuite la liqueur étendue d'eau, puis filtrée, donne un précipité par l'addition d'une dissolution de nitrate barytique, la substance qu'on examine est un *sulfure métallique*. Quand le soufre est combiné avec du mercure, au lieu d'acide nitrique, il faut prendre de l'eau régale; dans ce cas il ne se dégage point d'acide nitreux, mais du chlore. Comparez ce qui a été dit, dans le cinquième chapitre (p. 160).

On dissout une partie de la combinaison dans de l'acide nitrique, à froid, s'il est possible; et, après avoir étendu d'eau la dissolution, on y verse une petite quantité d'une dissolution de nitrate argentique. S'il se produit ainsi un précipité blanc caillebotté, la combinaison est un *chlorure métallique*. Comme le chlorure mercureux n'est point soluble dans l'acide nitrique, et qu'il ne se dissout que dans l'eau régale, on est obligé, s'il existe, *de traiter une partie de*

la combinaison avec de la dissolution de potasse, en suivant la marche qui a été tracée, p. 182.

Ensuite on examine si la combinaison, sur laquelle on verse de l'acide sulfurique, dans un creuset de platine, corrode le verre, ce qui annoncerait la présence d'un *fluorure métallique* ou si, lorsqu'on verse dessus de l'acide sulfurique et de l'alcool, et qu'on met le feu à ce dernier, elle communique à sa flamme la couleur verte qui trahit la présence de l'acide borique.

On découvre l'*acide nitrique* en projetant une partie de la combinaison sur des charbons ardents. La présence de l'*acide arsénique* se constate à l'aide du chalumeau.

La présence de l'*acide phosphorique* est très-difficile à découvrir dans ces combinaisons. On essaie la substance au chalumeau suivant *Berzélius* (p. 74), après s'être convaincu de l'absence de l'acide arsénique, de l'acide sulfurique et du soufre, selon *Fuchs*, après avoir constaté celle de l'acide borique.

La découverte de cet acide par la voie humide présente des difficultés.

Si les bases de la combinaison qu'on examine ne consistent qu'en des oxides métalliques qui soient précipités de la dissolution acide par la dissolution du sulfide hydrique, la liqueur séparée par la filtration du précipité auquel ce réactif a donné naissance, est soumise au traitement indiqué p. 73, pour constater si elle contient de l'acide phosphorique, mais il faut auparavant la débarrasser du sulfide hydrique en la chauffant. Si l'on précipite l'acide phosphorique par une dissolution de chlorure calcique ou de chlorure barytique, après avoir préalablement rendu la liqueur ammoniacale, il faut toujours se convaincre que le précipité qui a eu lieu est réellement du phosphate calcique ou barytique. A cet effet, on recherche s'il contient de l'acide borique et du fluor; puis on constate la présence de l'acide phosphorique au moyen du chalumeau.

Lorsqu'au contraire les bases consistent en oxides métalliques susceptibles d'être précipités par le sulfhydrate ammonique de la dissolution acide rendue ammoniacale, par conséquent en oxide ferrique, oxide ferreux, oxide niccolique, oxide cobaltique, oxide zincique ou oxide manganeux, on commence par verser dans la liqueur séparée par la filtration du précipité auquel ce réactif a donné naissance, de l'acide hydrochlorique étendu, avec lequel on la laisse en digestion jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du sulfide hydrique, après quoi on la filtre, pour la débarrasser du soufre qui s'est séparé, et on la traite de la même manière. Il est à peine nécessaire de remarquer qu'il faut toujours substituer l'acide nitrique à l'acide hydrochlorique, quand on veut employer une dissolution de nitrate argentique.

Si les bases sont de l'alumine, de la magnésie, de la chaux, de la strontiane et de la baryte, la découverte de l'acide phosphorique est difficile, surtout lorsqu'il existe en même temps des oxides métalliques qui ne peuvent être précipités que par le sulfhydrate ammonique. Lorsqu'au contraire ces terres sont seules, ou associées avec des oxides métalliques susceptibles d'être précipités de la dissolution acide par celle du sulfide hydrique, on peut trouver l'acide phosphorique en procédant de la manière suivante. Après avoir débarrassé la dissolution acide, par le moyen de celle du sulfide hydrique, des oxides métalliques que ce réactif a le pouvoir d'en séparer, on la sursature avec de l'ammoniaque. Les terres sont précipitées par là quand elles sont combinées avec de l'acide phosphorique. S'il n'y avait que de la chaux, de la strontiane et de la baryte, leur précipitation par l'ammoniaque est une preuve de la présence de l'acide phosphorique, il suffit seulement de constater l'absence dans le précipité du fluor et de l'acide borique, et de se convaincre, au moyen du chalumeau, qu'il existe de l'acide phosphorique. S'il y a aussi de la magnésie, l'ammoniaque la précipite également en présence de l'acide phosphorique, lors même que la liqueur contient assez de chlorure ammonique pour que, s'il ne s'y trouvait pas d'acide phosphorique, la magnésie ne pût point être précipitée par l'ammoniaque. L'alumine est précipitée aussi, mais sa précipitation par l'ammoniaque n'est point une preuve de la présence de l'acide phosphorique, il faut, pour reconnaître si elle en contient, soumettre l'alumine précipitée au traitement qui a été exposé p. 72.

Mais si ces terres sont accompagnées, dans la substance qu'on examine, d'oxide ferrique, d'oxide ferreux, d'oxide niccolique, d'oxide cobaltique, d'oxide zincique ou d'oxide manganeux, et qu'il existe en même temps qu'elles d'autres oxides métalliques encore qui soient précipitables de la dissolution acide par celle du sulfide hydrique, l'expérience doit être faite alors d'une tout autre manière. On dissout la substance qu'il s'agit d'examiner dans de l'acide hydrochlorique, et au moyen de la dissolution du sulfide hydrique, on précipite les oxides métalliques susceptibles de l'être par ce réactif, la liqueur filtrée est chauffée ensuite jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du sulfide hydrique, puis on y verse de l'acide sulfurique étendu, qui précipite la baryte et la strontiane. La chaux peut également être précipitée par là, lorsqu'on ajoute encore à la liqueur une suffisante quantité d'alcool. On filtre la liqueur, pour la séparer du précipité qui s'est produit, et, dans le cas où il s'est précipité aussi de la chaux, on la chauffe jusqu'à ce que tout l'alcool soit dissipé. Si alors il n'y a ni magnésie, ni alumine, mais seulement des oxides métalliques précipitables par le sulfhydrate ammonique, on rend la liqueur ammoniacale, on précipite les oxides au moyen de ce réactif, et l'acide phos-

phorique se découvre, dans la liqueur filtrée, en suivant la marche qui a été tracée. Mais s'il y a en même temps de la magnésie et de l'alumine, sans ajouter de sulfhydrate ammonique à la liqueur, on y verse une dissolution de potasse pure en excès, et on fait bouillir le tout. L'oxide ferreux, l'oxide niccolique, l'oxide cobaltique, l'oxide manganeux et la magnésie se précipitent, à la vérité, dans la plupart des cas, avec de petites quantités d'acide phosphorique, cependant la plus grande partie de ce dernier se trouve encore contenue dans la liqueur filtrée, où l'on peut le découvrir en sursaturant un peu la dissolution avec de l'acide hydrochlorique, et y versant ensuite une dissolution de chlorure barytique, qui produit un précipité de sulfate barytique, si l'on a préalablement ajouté de l'acide sulfurique pour opérer la précipitation de la baryte, de la strontiane ou aussi de la chaux, on sépare ce précipité par la filtration, après quoi de l'ammoniaque, versée dans la liqueur filtrée, en détermine un de phosphate barytique.

Mais s'il y a de l'oxide zincique et de l'alumine, l'acide phosphorique, quand il existe, se dissout, avec ces bases, dans la potasse pure. S'il n'y a que de l'oxide zincique seul, on le précipite de la dissolution dans la potasse par le moyen du sulfhydrate ammonique, et l'on constate ensuite la présence de l'acide phosphorique dans la liqueur filtrée. Si la dissolution alcaline ne contient que de l'alumine, alors on découvre la présence de l'acide phosphorique en suivant la marche qui a été tracée p. 72. Mais si les deux bases existent ensemble, on ajoute du sulfhydrate ammonique à la dissolution dans la potasse, ce réactif ne précipite que l'oxide zincique seul, à l'état de sulfure de zinc, l'alumine reste dissoute avec l'acide phosphorique, si la potasse se trouve en quantité suffisante. Après avoir détruit le sulfhydrate ammonique dans la liqueur séparée du sulfure de zinc par la filtration, on y constate la présence de l'acide phosphorique et de l'alumine en suivant la méthode décrite p. 72.

Dans beaucoup de cas, il est à propos de donner une autre marche à l'analyse, du moins pour découvrir la plupart des acides. On se contente de procéder à la manière ordinaire pour constater la présence de l'*acide nitrique*, de l'acide carbonique et d'un *sulfure métallique*; mais, pour trouver les autres acides, on pulvérise une partie de la substance qu'il s'agit d'examiner, et on la fond avec environ trois parties de carbonate potassique ou sodique. La masse fondue est ensuite traitée par l'eau. La dissolution aqueuse peut contenir de l'*acide sulfurique*, de l'*acide phosphorique*, de l'*acide arsénique*, ou de l'*acide borique*, qui avec de la potasse ou de la soude, ou bien du *chlore* ou du *fluor*, combiné avec du potassium ou du sodium. En outre, elle contient encore du carbonate potassique ou sodique. Les acides qui viennent d'être désignés sont alors faciles à reconnaître dans la dissolution, en suivant la marche qui a été tracée au chapitre septième, après qu'on a saturé la liqueur avec de l'acide hydrochlorique, ou, dans quelques cas, avec de l'acide nitrique.

Cette méthode n'est cependant d'une application avantageuse que quand les bases contenues dans la combinaison sont insolubles ou presque insolubles dans le carbonate potassique ou sodique, ce qui est le cas de presque toutes, ou au moins du plus grand nombre. Il n'y a que quand l'alumine est combinée avec les acides énumérés plus haut, qu'on la trouve contenue dans la dissolution aqueuse de la combinaison fondue avec le carbonate alcalin. Si alors on sature avec ménagement cette dissolution en y versant un acide, on obtient un précipité quand il existe de l'alumine, mais il vaut encore mieux ajouter à la liqueur un peu d'acide en excès, et y verser ensuite de l'ammoniaque, qui précipite l'alumine combinée avec de l'acide arsénique ou de l'acide phosphorique, si l'un ou l'autre de ces acides existe.

En donnant cette marche à l'analyse, on parvient souvent mieux à découvrir les bases, surtout quand il se trouve là de l'acide phosphorique, que quand on veut les rechercher dans la dissolution de la combinaison par un acide. Après que la masse fondue avec le carbonate alcalin a été traitée par l'eau, elles restent non dissoutes, l'alumine exceptée, si ensuite elles se dissolvent dans un acide, il n'y a point ou presque point d'acide phosphorique, d'acide arsénique, etc., dans la dissolution.

Au reste, en faisant fondre la combinaison avec le carbonate alcalin, dans un creuset de platine, il faut être attentif au cas où il y aurait des oxides métalliques qui, en se réduisant, pourraient gâter le creuset, comme, par exemple, des combinaisons d'oxide argentique, et même d'oxide plombique, d'oxide bismuthique et autres, avec les acides désignés plus haut.

IX. DE LA MARCHE A SUIVRE DANS L'ANALYSE QUALITATIVE DES COMBINAISONS COMPOSÉES QUI SONT TOTALEMENT OU DU MOINS EN GRANDE PARTIE INSOLUBLES DANS L'EAU ET DANS LES ACIDES, ET DONT LES PRINCIPES CONSTITUANS SE TROUVENT COMPRIS PARMI LES SUBSTANCES INSCRITES AU TABLEAU DE LA PAGE 157.

Si, après avoir traité la combinaison sur laquelle on opère, d'abord avec de l'eau, puis avec un acide, il reste encore un résidu insoluble, celui-ci ne peut être composé principalement que des substances dont il a été question dans le sixième chapitre, p. 163, savoir de *sulfate barytique*, de *sulfate strontianique*, de *sulfate calcique*, de *sulfate plombique* et de *chlorure argentique*.

On fond la combinaison avec à peu près le double ou le triple de son poids de carbonate so-

dique sec. Si l'on sait qu'elle ne contient pas de chlorure argentique, l'opération peut être faite dans un creuset en platine, mais lorsqu'il y a du sulfate plombique dans la substance, il faut aussi être circonspect dans l'emploi de ce creuset, et ne le faire rougir que très-faiblement. La plupart du temps il n'est pas aussi avantageux de recourir à un petit creuset en porcelaine, parce que, quand on agit sur des quantités un peu considérables, la fusion s'y opère beaucoup plus difficilement sur la lampe à esprit-de-vin à double courant d'air. Cependant c'est toujours d'un creuset en porcelaine qu'on doit se servir quand il y a du chlorure argentique. Après le refroidissement, on verse de l'eau sur la masse fondue, qu'on laisse s'y ramollir, puis on la fait digérer avec une plus grande quantité d'eau, et on filtre pour séparer ce qui ne s'est point dissous. Alors on sursature la liqueur claire avec de l'acide nitrique. On reconnaît la présence de l'acide sulfurique en versant une dissolution de nitrate barytique dans une portion de cette liqueur, et celle du chlorure sodique, si la combinaison contenait du chlorure argentique, en ajoutant à une autre portion de cette même liqueur une dissolution de nitrate argentique.

Le résidu peut maintenant encore être composé de carbonates barytique et strontianique, calcique et plombique. Il peut aussi contenir de l'argent métallique, s'il y avait du chlorure argentique. L'argent est sous la forme d'un grain métallique, au fond du creuset, lorsqu'on a employé une chaleur extrêmement forte pour opérer la fusion; si la chaleur a été moins forte, de manière que le tout n'ait pas pu fondre d'une manière régulière, l'argent reste à l'état de division extrême lorsqu'on traite la masse par l'eau. On dissout le résidu dans de l'acide nitrique, cependant, lorsqu'il n'existe pas d'argent, ni de carbonate plombique, il vaut mieux prendre pour cela de l'acide hydrochlorique. On verse de l'acide hydrochlorique étendu dans une petite partie de la dissolution, pour voir si elle contient de l'oxide argentique; si l'on en découvre, on sépare, par la filtration, le chlorure argentique qui s'est produit, et l'on verse de l'ammoniaque dans la liqueur filtrée; quand on voit se former un précipité blanc, il prouve la présence de l'oxide plombique.

Lorsque la combinaison contient de l'oxide argentique et de l'oxide plombique, on traite la plus grande partie de la dissolution par la dissolution du sulfide hydrique, afin de précipiter ces deux bases. La liqueur séparée du précipité par la filtration, et qui peut contenir encore de la chaux, de la strontiane et de la baryte, est mêlée avec de l'acide hydrofluosilicique. Si l'on voit paraître au bout de quelque temps un précipité, il annonce la présence de la baryte. On sépare la liqueur de ce précipité, et si enfin une dissolution de sulfate potassique ou l'acide sulfurique fort étendu y fait naître sur-le-champ un précipité, on conclut que de la strontiane s'y trouve, soit seule, soit associée avec de la chaux. Afin de déterminer lequel de ces deux cas a lieu, on réunit le sulfate strontianique sur un filtre, quand il a paru, et l'on sature la liqueur avec de l'ammoniaque; si la dissolution d'un oxalate, qu'on y fait alors tomber goutte à goutte, détermine un précipité blanc, c'est une preuve qu'il existe encore de la chaux.

Plusieurs surphosphates et quelques surarséniates, de même que quelques autres combinaisons, deviennent insolubles dans l'eau et les acides étendus, quand on les fait fortement rougir. On peut aisément, par le moyen du chalumeau, se convaincre de la présence dans ces sels de l'acide arsénique, comme aussi de celle de plusieurs oxides métalliques, mais la présence de l'acide phosphorique n'est point aussi facile à constater au chalumeau. Il faut pulvériser la substance, mettre la poudre dans une petite capsule de porcelaine, verser dessus de l'acide sulfurique concentré, et chauffer le tout, le faire même bouillir pendant quelque temps. La substance insoluble se trouve par là décomposée, et elle se dissout ensuite dans de l'eau qu'on ajoute, quand la base n'est point de nature à produire avec l'acide sulfurique une combinaison insoluble ou très-peu soluble, comme sont l'oxide plombique, la chaux, la strontiane et la baryte. Ces quatre bases se distinguent l'une de l'autre en suivant la marche qui vient d'être tracée; mais la dissolution est examinée d'après celle qui a été indiquée au huitième chapitre de cette Division.

On peut aussi, dans l'analyse qualitative de ces combinaisons, les fondre avec du carbonate potassique ou sodique, en suivant la marche qui a été prescrite dans le chapitre précédent, p. 173.

X. DE LA MARCHE A SUIVRE DANS L'ANALYSE QUALITATIVE DE SUBSTANCES QUI PEUVENT CONTENIR TOUS LES PRINCIPES CONSTITUANTS INORGANIQUES CONNUS.

Lorsqu'on entreprend l'analyse qualitative d'une substance inconnue quelconque, il est convenable de suivre une marche analogue à celle qui vient d'être tracée dans les chapitres précédens. On commence par s'assurer si cette combinaison est soluble ou insoluble dans l'eau, puis on en destine une portion à la recherche des bases et une autre à celle des acides. On a pu voir, d'après ce qui a été dit dans les chapitres précédens, qu'en se livrant aux recherches nécessaires pour constater la nature des bases, il arrive souvent qu'en même temps on découvre aussi plusieurs acides.

I. *Analyse qualitative des substances solubles dans l'eau.*

A. *Recherche des bases.*

On peut surtout prendre pour base de cette

recherche la marche qui a été suivie dans les quatrième et cinquième chapitres.

a) On commence par rendre la dissolution acide, en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, ou, dans quelques cas, qui ont déjà été indiqués p. 137 et 160, de l'acide nitrique étendu.

Quand on a ajouté de l'acide hydrochlorique à une dissolution concentrée, et qu'on remarque, en chauffant le tout, une odeur de chlore bien prononcée, c'est une preuve que la dissolution aqueuse contenait de l'*oxide manganique*, de l'*oxide cérique*, de l'*oxide manganique*, de l'*acide vanadique*, de l'*acide chromique* ou de l'*acide sélénique*. Si l'on prolonge assez l'action de la chaleur pour qu'il ne se dégage plus de chlore, ces principes constituants sont convertis en moins partiellement en oxide manganeux, oxide céreux, oxide vanadique, oxide chromique ou acide sélénieux, et peuvent être reconnus comme tels dans la dissolution. Les chlorates et les combinaisons des *chlorites* avec des chlorures métalliques peuvent aussi dégager du chlore quand on les traite par l'acide hydrochlorique (p. 68 et 69).

En ajoutant un acide à la dissolution de la substance qu'on examine, il peut, dans certains cas, se former un précipité dû à ce qu'alors les acides combinés avec les bases sont mis en liberté, et se séparent lorsqu'ils sont insolubles dans l'eau. Ordinairement l'acide ainsi précipité se redissout dans un excès d'acide hydrochlorique ou d'acide nitrique ; cependant ce phénomène n'a pas lieu pour l'*acide tantalique* (p. 80), non plus que pour l'*acide tungstique* (p. 87) ; l'*acide titanique*, lorsqu'on fait chauffer la liqueur à laquelle on a ajouté de l'acide hydrochlorique, reste également insoluble dans un excès de ce dernier. Il est facile de reconnaître au chalumeau l'acide titanique et l'acide tungstique mis en liberté de cette manière. L'acide tungstique peut encore être distingué de l'acide titanique et de l'acide tantalique par sa grande solubilité dans le sulfhydrate ammonique. L'*acide silicique* se sépare aussi d'une dissolution acide à laquelle on ajoute un acide, dont un excès ne le redissout point (p. 79) ; on le reconnaît de même fort aisément au chalumeau.

L'acide hydrochlorique mêlé avec les dissolutions des *sulfosels* solubles dans l'eau décompose, dans la plupart des cas avec dégagement de gaz sulfide hydrique, le sulfosel, qui reste ensuite dissoute, tandis qu'il se sépare un sulfure métallique insoluble dans l'eau, qu'on peut examiner ultérieurement.

Cependant si l'addition de l'acide hydrochlorique ou de l'acide nitrique à la dissolution aqueuse de la combinaison qu'on examine ne détermine aucun de ces changements, on verse de la dissolution de sulfide hydrique dans la liqueur rendue acide, ou bien on y fait passer un courant de sulfide hydrique. De cette manière non-seulement les oxides signalés p. 167, savoir : l'*oxide cadmique*, l'*oxide plombique*, l'*oxide bismuthique*, l'*oxide cuivrique*, l'*oxide argentique*, l'*oxide mercureux*, l'*oxide mercurique*, l'*oxide aurique*, l'*oxide stanneux*, l'*oxide stannique* et l'*oxide antimonique*, mais encore plusieurs autres, tels que l'*oxide rhodique*, l'*oxide iridique*, l'*oxide osmique*, l'*oxide osmique*, l'*oxide palladeux*, l'*oxide platinique*, l'*acide antimonieux*, l'*acide antimonique*, les *oxides du molybdène*, l'*acide molybdique*, l'*oxide tellurique*, l'*acide arsénieux*, l'*acide arsénique* et l'*acide sélénieux*, sont précipités à l'état de sulfures métalliques. A peine est-il nécessaire de faire remarquer que les chlorures de ces métaux, quand ils existent, au lieu des oxides, dans les dissolutions, sont également précipités par le sulfide hydrique. Quelques uns des sulfures métalliques produits de cette manière ne se séparent qu'au bout d'un assez long espace de temps, et plusieurs même seulement après qu'on a fait chauffer la liqueur, circonstance dont il a été parlé dans la première Division de cet ouvrage, et à laquelle on doit particulièrement faire attention.

Quelques oxides ne sont point précipités des dissolutions acides, à l'état de sulfures métalliques, par le sulfide hydrique ; cependant ils décomposent ce réactif, d'où il résulte qu'après qu'on a chauffé la liqueur, du soufre se sépare sous la forme d'un précipité laiteux, difficile à filtrer. A cette catégorie appartiennent l'*oxide manganique*, les *oxides du manganèse* et l'*acide chromique*, lorsqu'ils n'ont point été décomposés auparavant par l'acide hydrochlorique, l'*oxide ferrique*, l'*acide hyposulfurique*, l'*acide sulfureux*, l'*acide chlorique*, l'*acide bromique* et l'*acide iodique*, quand les dissolutions des sels de ces acides ont été préalablement décomposées avec un acide. Si la combinaison qu'on examine ne contient point d'oxides qui soient précipitables à l'état de sulfures métalliques par le sulfide hydrique, la séparation du soufre démontre la présence d'un ou plusieurs de ces matériaux immédiats. Il est très-facile de distinguer le soufre mis à nu d'un sulfure métallique ; mais il est impossible de reconnaître la mise en liberté du soufre lorsqu'un sulfure métallique se trouve précipité en même temps.

Les sulfures métalliques précipités par le sulfide hydrique sont ensuite traités par le sulfhydrate ammonique, de la manière qui a été indiquée p. 164, et l'on procède également de même avec la dissolution obtenue. Parmi les sulfures métalliques précipités, le sulfhydrate ammonique dissout ceux dont les oxides ont été indiqués p. 125, par conséquent les sulfures du *platine*, de l'*iridium*, de l'*or*, de l'*étain*, de l'*antimoine*, du *molybdène*, du *tellure*, du *sélénium* et de l'*arsenic*. Les acides tungstique et vanadique et l'oxide vanadique, qui ne peuvent

être précipités de dissolutions acides à l'état de sulfures métalliques, se dissolvent également sous forme d'oxides dans le sulfhydrate ammoniaque, et peuvent être précipités à l'état de sulfures métalliques de cette dissolution par un acide.

On constate aisément la présence du *platine* dans la dissolution de la substance qu'on examine, en ce que, quand elle est concentrée, une dissolution concentrée de chlorure potassique ou de chlorure ammonique y produit un précipité jaune (p. 42). Si la dissolution de la substance sur laquelle on opère est fort étendue, il faut la concentrer par l'évaporation avant d'y verser la dissolution de chlorure potassique ou de chlorure ammonique.

La présence de l'*iridium* se constate, dans une partie de la dissolution du corps mis en expérience, de la même manière que celle du platine, sa dissolution dans des liqueurs très-concentrées est précipitée par le chlorure potassique ou le chlorure ammonique, principalement lorsque la combinaison a été dissoute dans de l'alcool, cependant la précipitation n'a souvent lieu qu'au bout d'un long espace de temps. Le sel double qui se forme est noir, mais lorsque la liqueur contient aussi une quantité considérable de platine, le précipité a une teinte rougeâtre.

On découvre la présence du *molybdène* dans la combinaison qu'on examine, en essayant une petite quantité de cette dernière, sous forme sèche, au chalumeau (p. 53); cependant il ne faut pas qu'elle contienne en même temps des substances capables d'empêcher la manifestation des phénomènes auxquels le chalumeau donne lieu. Il vaut donc mieux, pour prévenir cet inconvénient, traiter au chalumeau le précipité que l'acide hydrochlorique a fait obtenir de la dissolution des sulfures métalliques dans le sulfhydrate ammonique.

Quelquefois il suffit déjà, pour reconnaître la présence du *tellure*, de l'aspect laiteux que prend souvent la dissolution par l'addition de l'eau, quand on n'y a point versé une trop grande quantité d'acide. On le constate aussi par la réaction que la liqueur exerce avec les alcalis (p. 57), et par la manière dont la combinaison se comporte au chalumeau. Cependant, c'est surtout dans la liqueur obtenue en traitant par l'acide nitrique ou l'eau régale les sulfures métalliques qui ont été dissous par le sulfhydrate ammonique, qu'on doit aller chercher la présence de l'oxide tellurique, et non pas immédiatement dans la dissolution de la substance mise en expérience, parce qu'on court très-souvent le risque de ne point apercevoir l'oxide tellurique, dans cette dernière, quand il s'y trouve contenu avec plusieurs oxides métalliques jouant le rôle de bases.

Dans beaucoup de cas, la présence du *sélénium* se constate déjà en traitant la combinaison au chalumeau (p. 63), cependant le sélénium se reconnaît dans la dissolution, qu'il y soit à l'état d'acide sélénique ou d'acide sélénieux, au moyen des réactifs qui ont été indiqués p. 63 jusqu'à p. 64. Il est surtout facile à découvrir par le traitement avec l'acide sulfureux, après que l'acide sélénique, s'il existe, a été converti en acide sélénieux.

La présence de l'*arsenic*, que la combinaison soluble dans l'eau peut contenir à l'état d'acide arsénieux ou d'acide arsénique, se reconnaît très-aisément au chalumeau, dans ces cas. Pour voir si le métal est à l'état d'acide arsénique ou à celui d'acide arsénieux, il faut avoir recours aux expériences qui ont été décrites p. 90.

J'ai déjà dit p. 164 comment on doit s'y prendre pour trouver les autres substances: l'*or*, l'*étain* et l'*antimoine*.

Les sulfures métalliques qui ne se dissolvent point quand on les traite par le sulfhydrate ammonique, et dont les oxides correspondans ont été indiqués p. 125, sont les sulfures du *cadmium*, du *plomb*, du *bismuth*, du *cuivre*, de l'*argent*, du *mercure*, du *palladium*, du *rhodium* et de l'*osmium*. J'ai déjà fait voir, p. 166, comment on reconnaît la présence des six premiers métaux. On constate celle du *palladium* dans la dissolution, en y versant une dissolution de cyanure mercurique (p. 44), moyen qui expose tout au plus, dans un petit nombre de cas, à confondre ce métal avec le platine (p. 43). Celle du *rhodium* se découvre, dans la combinaison sèche, en la fondant avec du bisulfate potassique (p. 46). L'osmium est très-aisé à reconnaître à l'odeur caractéristique que sa dissolution exhale quand on la chauffe avec de l'acide nitrique (p. 40).

b) Après que la dissolution rendue acide de la substance qu'on se propose d'examiner a été traitée par le sulfide hydrique, la liqueur séparée par la filtration des sulfures métalliques qui se sont précipités est saturée avec de l'ammoniaque, et décomposée avec du sulfhydrate ammonique. On la traite de la même manière absolument qu'il a été prescrit de le faire pour la liqueur B, dans le septième chapitre (p. 165); il faut aussi observer toutes les précautions qui ont été recommandées là. En agissant ainsi, on précipite les combinaisons du soufre avec les métaux dont les oxides ont été indiqués p. 126, par conséquent les sulfures de manganèse, de *fer*, de *zinc*, de *cobalt*, de *nickel* et d'*urane*. J'ai déjà dit dans le septième chapitre, p. 165, comment on doit s'y prendre pour découvrir les cinq premiers. Quant à la présence de l'urane, elle se reconnaît en traitant la dissolution de ces sulfures métalliques dans l'acide nitrique ou l'eau régale par le carbonate ammoniacal, qui dissout l'oxide uranique, en produisant une liqueur jaunâtre, de même qu'en traitant la dissolution par l'ammoniaque pure, dans laquelle l'oxide uranique est insoluble (p. 31), on peut par là le distinguer des combi-

sulfures de nickel, de cobalt, de manganèse et de zinc, puisque celles-ci sont solubles tant dans le carbonate ammoniacal que dans l'ammoniaque pure.

Rappelons encore ici comme p. 108, que le sulfure niccolique n'étant pas complétement insoluble dans le sulfhydrate ammonique en excès, colore la liqueur surnageante en noir.

En même temps que les sulfures métalliques qui viennent d'être énumérés, il peut encore se précipiter de la dissolution, non-seulement par le seul fait de sa sursaturation avec de l'ammoniaque, mais encore lorsqu'elle est neutre, par l'addition du sulfhydrate ammonique, de l'alumine, de la glucine, de la *thorine*, de l'*yttria*, de l'*oxide céreux*, de la *zircone*, de l'*acide titanique*, de l'*oxide chromique* et de l'*acide tantalique*, ainsi qu'il a déjà été dit p. 128. J'ai également fait connaître, p. 103, la manière de reconnaître la présence de l'alumine dans ce précipité. On dissout donc dans de l'acide nitrique le précipité produit par l'ammoniaque et le sulfhydrate ammonique, et sur-le-champ on ajoute à la dissolution un excès de potasse pure; parmi les substances qui s'étaient précipitées en premier lieu, ce réactif ne dissout guère que l'*oxide zincique*, l'alumine et la glucine. Le chlorure ammonique versé dans cette dissolution potassique, précipite seulement l'alumine et la glucine; le sulfhydrate ammonique indique seulement ensuite la présence de l'oxide zincique dans la liqueur filtrée. Une dissolution de carbonate ammoniacal par laquelle on traite le précipité, fait distinguer l'alumine et la glucine, et peut même servir à les séparer l'une de l'autre, si elles y existent toutes deux (p. 18). Si du reste l'alumine obtenue donne au chalumeau avec du nitrate cobaltique, une couleur bleue pure (p. 14), il n'est pas besoin d'y rechercher en outre de la glucine. Le résidu que la potasse n'a point dissous est mis en digestion avec une dissolution de carbonate ammoniacal, qui dissout principalement la *thorine*, l'*yttria*, l'*oxide céreux* et la *zircone*; cependant il faut quelquefois pour cela des quantités considérables de carbonate alcalin. Il est parfois difficile de distinguer ces substances, surtout lorsqu'elles n'existent qu'en petite quantité dans la dissolution; on peut néanmoins y parvenir en ayant égard à ce que j'ai dit, dans la première division de cet ouvrage, relativement à la manière dont elles se comportent avec les réactifs. La présence de l'*acide titanique*, qui, au reste, ne peut presque jamais se rencontrer dans des combinaisons solubles dans l'eau, se reconnaît, principalement en l'absence de l'oxide cobaltique et de l'oxide manganeux dans le résidu non dissous, soit à l'aide du chalumeau (p. 83), soit par le moyen du zinc métallique (p. 82); on est déjà conduit à admettre sa présence, lorsqu'en faisant bouillir la combinaison dissoute, après y avoir ajouté un acide, comme il a été dit ci-dessus, on voit paraître un précipité difficile à filtrer (p. 81). L'acide tantalique ne peut point non plus exister dans la dissolution rendue acide, puisque les acides le précipitent de sa dissolution dans la potasse, ainsi que la remarque en a déjà été faite précédemment. La présence de l'*oxide chromique* se reconnaît fort aisément au chalumeau, même lorsque cet oxide n'est qu'en petite quantité; le mieux est d'essayer au chalumeau, pour voir s'il contient du chrome (p. 86), le précipité qui a été déterminé par le sulfhydrate ammonique.

Il n'est guère possible que le précipité obtenu par l'ammoniaque et le sulfhydrate ammonique contienne encore d'autres bases que celles qui viennent d'être passées en revue; car les réactifs dont il a été parlé ne précipitent les terres alcalines d'une dissolution acide que quand elles sont unies à un acide avec lequel elles forment une combinaison insoluble dans l'eau. Lorsque ces terres alcalines sont combinées avec un grand excès d'un pareil acide, leurs sur-sels peuvent être solubles dans l'eau, mais une semblable dissolution doit alors être traitée de même que les dissolutions par les acides des substances qui sont insolubles dans l'eau.

c) La liqueur séparée par la filtration du précipité auquel le sulfhydrate ammonique a donné lieu, peut encore contenir les bases suivantes: de la magnésie, de la *chaux*, de la *strontiane*, de la *baryte*, de la *lithine*, de la *soude* et de la *potasse*. Quand la combinaison contient de l'ammoniaque, celle-ci se trouve aussi dans la liqueur; mais j'ai déjà dit précédemment, p. 160, que, pour découvrir cet alcali, on doit prendre une portion à part de la combinaison dissoute.

On traite la liqueur ainsi qu'il a été dit, p. 166; j'ai aussi montré en cet endroit comment les bases précitées, à l'exception de la *lithine*, peuvent être reconnues. A l'égard de la lithine, lorsqu'elle ne se trouve qu'en petite quantité, et surtout qu'il existe en même temps qu'elle de la *magnésie*, de la *potasse* ou de la *soude*, on est fort exposé à ne pas s'apercevoir de sa présence; souvent aussi il est arrivé qu'on a pris de petites quantités de lithine pour de la magnésie. Après qu'on a séparé la chaux, la strontiane et la baryte par du carbonate ammoniacal, en suivant la marche tracée pag. 166, le précipité obtenu ne peut point contenir de lithine, lorsqu'avant la précipitation par le carbonate ammoniacal la liqueur n'était pas trop concentrée. A une portion de la liqueur séparée des carbonates terreux par la filtration, on ajoute ensuite une dissolution de phosphate sodique; si, même au bout de quelque temps, ce réactif ne détermine pas de précipité, c'est une preuve de l'absence de la lithine; et s'il se produit un précipité, on doit en conclure que la combinaison contient ou de la lithine, ou de la magnésie, ou l'une et l'autre à la fois. Pour décider cette question, on évapore à siccité une autre portion de la liqueur séparée des carbonates terreux

par la filtration, et on fait rougir le résidu sec, pour chasser les sels ammoniaques qui peuvent y être contenus. La masse rougie, si elle contient de la magnésie, ne se dissout complètement dans l'eau que quand les bases sont combinées avec de l'acide sulfurique. Si ce cas n'a point lieu, après la calcination on ajoute au résidu un peu d'acide sulfurique, dont on chasse complètement l'excès en faisant légèrement rougir la masse. On dissout ensuite celle-ci dans une petite quantité d'eau, et à la dissolution on ajoute une dissolution de potasse, qui précipite de la liqueur neutre la magnésie, mais non la lithine. Si la potasse ne détermine pas de précipité, de la lithine existait sans magnésie. Si, au contraire, elle en produit un, il faut encore se convaincre de la présence ou de l'absence de la lithine dans la liqueur séparée de la magnésie par la filtration, en l'essayant par du phosphate alcalin.

Il est plus difficile, en présence de la lithine et de la magnésie, de constater en même temps l'existence ou l'absence de la potasse et de la soude. S'il y a de la lithine sans magnésie dans la combinaison, on évapore à siccité une portion de la liqueur séparée des carbonates terreux par la filtration, et l'on fait rougir le résidu, pour chasser les sels ammoniacaux, ensuite on dissout une partie de ce résidu dans le moins possible d'eau ou dans de l'alcool, lorsqu'il y est soluble, et l'on verse dans la dissolution une dissolution de chlorure platinique, pour se convaincre de la présence de la potasse. On recherche aussi, dans le résidu de l'évaporation d'une partie de la dissolution, si le chalumeau y indique en même temps la présence de la soude (p. 2). Voir les additions.

Cependant, si l'on a trouvé encore de la magnésie dans la liqueur débarrassée des carbonates terreux par la filtration, on la sépare des alcalis, c'est-à-dire de la lithine, de la soude et de la potasse, soit qu'elles existent toutes trois, soit qu'il n'y ait que quelques-unes d'entre elles, en suivant la marche qui a été tracée, p. 166 jusqu'à p. 166, pour séparer la magnésie de la soude et de la potasse seulement. Cependant le mieux et le plus sûr est de convertir les bases en sulfates, quand elles ne sont point déjà sous cette forme, et d'opérer la séparation au moyen d'une dissolution d'acétate barytique, en se conformant aux préceptes donnés p. 160, quoique alors il soit réellement un peu difficile de séparer, par le moyen de l'eau seulement, la magnésie d'avec le carbonate lithique obtenu, qui est très-peu soluble. Si l'on a les alcalis à l'état de carbonates, il n'est pas difficile de reconnaître quelles sont les bases qui se trouvent là.

B. *Recherche des acides.*

Pour plus de commodité il sera traité ici, en même temps que des acides, de celles d'entre les substances simples qui forment avec les métaux des composés semblables à des sels, par exemple, de l'iode, du brome, etc., ainsi que je l'ai fait déjà dans les chapitres précédents.

La présence de certains acides qui, dans les dissolutions de leurs sels, peuvent être réduits par l'acide hydrochlorique, avec le concours de la chaleur, à un degré moins élevé d'oxidation, peut, comme la remarque en a déjà été faite, être présumée d'après l'odeur de chlore qui se dégage pendant l'opération. A cette classe d'acides appartiennent l'acide sélénique, qui se convertit par là en acide sélénieux (p. 83), l'acide *chromique*, qui se convertit en oxide chromique, transformation qui a surtout lieu facilement quand on ajoute un peu d'alcool à la dissolution mêlée avec l'acide hydrochlorique (p. 90), et les *acides du manganèse*, qui se réduisent en oxide manganeux (p. 92).

J'ai déjà fait remarquer précédemment que quelques acides sont précipités de leurs dissolutions par l'acide hydrochlorique, lorsqu'ils sont insolubles dans l'eau, et qu'un excès d'acide ne les redissout point. Ces acides ont été énumérés page 178, c'est pourquoi il n'est point nécessaire d'insister ici davantage sur leur compte.

Il n'est pas non plus besoin d'avoir égard ici aux acides qui, par l'action du sulfide hydrique, se convertissent en sulfures métalliques, et qui se précipitent sous cette forme de la dissolution acide, car il en a déjà été parlé lorsque j'ai tracé la marche à suivre pour trouver les bases.

a) La première chose qu'il convient de faire, quand on examine une substance inconnue, pour savoir quels acides elle contient, est de rechercher s'il s'y trouve des acides volatils. A cet effet, après l'avoir pulvérisée, on introduit sa poudre dans un verre à essai sec, on verse dessus de l'acide sulfurique concentré, et s'il ne se manifeste point de réaction sur-le-champ, on fait chauffer le tout très-légèrement. Les acides volatils sont chassés par là, et il suffit souvent de leur seule odeur pour les faire distinguer, mais on les reconnaît plus clairement encore, dans quelques cas, aux nuages blancs qui se produisent lorsqu'on plonge dans le vase une baguette de verre trempée dans l'ammoniaque, en ayant soin qu'elle ne touche pas immédiatement à la masse. Les acides que l'acide sulfurique volatilise ainsi décomposés ou non décomposés, sont : l'acide *sulfureux*, reconnaissable sur-le-champ par l'odeur piquante bien connue qu'il répand dans l'air (p. 60), l'*acide hyposulfureux*, et l'*acide hyposulfurique*, qui tous deux dégagent de l'acide sulfureux lorsqu'on les décompose par des acides (p. 60 et 62), l'acide *nitrique*, dont les sels donnent des vapeurs incolores quand on les traite à froid par l'acide sulfurique (p. 66), mais qu'il est facile aussi de distinguer par d'autres caractères encore des sels produits par

d'autres acides volatils, l'acide *nitreux*, dont les sels, traités de même, répandent des vapeurs d'un jaune rouge (p. 66); l'acide *chlorique*, dont les sels dégagent de l'acide chloreux lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique (p. 69); l'acide *bromique*, dont les sels donnent par l'acide sulfurique du brome gazeux, reconnaissable à sa couleur caractéristique, et du gaz oxygène (p. 70); l'acide *carbonique*, dont les sels, soit à l'état solide, soit à celui de dissolution étendue, dégagent du gaz acide carbonique avec effervescence, non-seulement par l'acide sulfurique, mais encore par tous les acides solubles dans l'eau (p. 104); l'acide *oxalique*, qui, soit à l'état aqueux, soit engagé dans des combinaisons salines, est décomposé avec effervescence par l'acide sulfurique en gaz acide carbonique et en gaz oxyde carbonique (p. 108).

En outre, l'acide sulfurique *concentré* dégage de la plupart des *chlorures métalliques*, mais non de tous, de l'acide hydrochlorique (p. 109); de presque tous les *bromures métalliques*, du brome gazeux, qui se reconnaît aisément à sa couleur, de même aussi que de l'acide sulfureux et de l'acide hydrobromique (p. 110); de presque tous les *iodures métalliques*, quand il est concentré, de l'iode gazeux coloré en violet, et de l'acide sulfureux (p. 112); des *fluorures métalliques*, de l'acide hydrofluorique, que sa propriété d'attaquer le verre distingue de tous les autres acides volatils (p. 113); des *fluosilicates métalliques*, du gaz fluoride silicique et de l'acide hydrofluorique (p. 116); des *fluoborures métalliques*, du gaz fluoride borique et de l'acide hydrofluorique (p. 117). Les *sulfures métalliques* qu'on traite par l'acide sulfurique concentré, dégagent les uns du gaz sulfide hydrique, et les autres de l'acide sulfureux.

Il est facile de reconnaître un acide volatil qui a été dégagé de ses sels par l'acide sulfurique, qu'il ait été ou non décomposé avant de se volatiliser. Dans la plupart des cas, il suffit déjà, soit de l'odeur, soit de la couleur du gaz qui se dégage pour décider quel acide peut être contenu dans la combinaison. Afin d'acquérir une pleine certitude à cet égard, on n'a qu'à traiter encore la combinaison par les réactifs avec lesquels l'acide qu'elle contient se comporte d'une manière caractéristique, et qui ont été indiqués dans la première Division de cet ouvrage. Mais lorsqu'il existe plusieurs acides volatils en même temps dans une combinaison, on s'expose aisément ainsi à méconnaître l'un ou l'autre.

Les *sulfites*, décomposés au moyen des acides, ne dégagent l'odeur caractéristique de l'acide sulfureux qu'autant qu'ils ne sont point mêlés avec des sels donnant, lorsqu'on les décompose par l'acide sulfurique, un acide ou toute autre substance qui abandonne facilement de l'oxygène, comme, par exemple, les nitrates, les chlorates, etc. De même, quand un sulfite est mêlé avec un sulfure métallique qui dégage du gaz sulfide hydrique par la décomposition au moyen des acides, ce gaz détruit l'acide sulfureux mis à nu (p. 61); dans ce cas donc, il n'est pas plus possible de reconnaître le sulfure métallique à l'odeur du sulfide hydrique, que le sulfite à celle de l'acide sulfureux, à moins que l'un ou l'autre de ces gaz ne soit en excès. Les sulfites qu'on décompose à l'aide de l'acide sulfurique ne sont proprement reconnaissables à l'odeur d'acide sulfureux que quand ils se trouvent mêlés avec des carbonates ou des oxalates, avec des chlorures ou des fluorures métalliques, ou avec des sels contenant des acides fixes.

La même chose a lieu pour les *hyposulfites* et les *hyposulfates*. Lorsqu'un hyposulfite se trouve associé à un sulfure métallique soluble dans l'eau, comme il arrive, soit dans le cas où l'on a fondu du soufre avec un hydrate alcalin, soit dans celui où l'on en a fait bouillir avec une dissolution d'alcali, la présence de ce sel ne peut être reconnue qu'en mêlant la dissolution avec un sel zincique neutre en excès; le sulfure métallique soluble précipite alors du sulfure zincique, tandis que l'oxyde du sel zincique et l'hyposulfite restent dissous. En versant alors de l'acide hydrochlorique dans la liqueur filtrée, on reconnaît la présence de l'hyposulfite à l'odeur d'acide sulfureux qui se dégage, et au précipité de soufre qui se forme.

On découvre les *nitrates* et les *nitrites*, même lorsqu'ils sont mêlés avec plusieurs autres sels, à la propriété qu'ils ont de fuser sur les charbons ardents. Les nitrates contenus dans un mélange, se reconnaissent encore à ce qu'ils dégagent des vapeurs rutilantes d'acide nitreux, quand on les traite par la limaille de cuivre et l'acide sulfurique (p. 66). On constate très bien leur présence dans la dissolution concentrée, même lorsque celle-ci contient d'autres sels, au moyen d'un sel ferreux et de l'acide sulfurique (p. 66); mais elle n'est pas toujours indiquée par la décoloration de la dissolution d'indigo, attendu que d'autres sels, notamment les chlorates, exercent une action semblable sur cette dissolution.

La présence des *chlorates* et des *bromates*, même mêlés avec plusieurs autres sels, est facile à reconnaître, parce que, quand on les chauffe à l'état sec dans une petite cornue, à une chaleur qui ne soit pas très forte, ils dégagent du gaz oxygène (p. 69 et 70), dont le dégagement s'opère même à une température beaucoup moins élevée que celle qu'exigent les nitrates pour produire le même phénomène. Indépendamment des chlorates et des bromates, les iodates sont aussi dans ce cas (p. 71).

Les *carbonates* sont presque de tous les sels ceux qu'on reconnaît le plus aisément, même lorsqu'ils se trouvent mêlés avec beaucoup d'autres sels, au gaz qu'un acide versé dans leurs dissolutions, même assez étendues, dégage avec effervescence. J'ai déjà fait voir (p. 171) comment on peut constater la présence de l'acide carbonique quand le sel se trouve associé à un sulfure métallique qui, par la décomposition

au moyen des acides, dégage du gaz sulfide hydrique avec effervescence.

La présence des *oxalates* est indiquée dans la dissolution par la manière remarquable dont celle-ci se comporte avec une dissolution de sulfate calcique (p. 105), même lorsqu'il existe encore d'autres sels, car, de tous les acides organiques que l'acide sulfurique chasse de leurs combinaisons, il n'en est aucun qui offre une semblable réaction.

Les *manganates* et les *surmanganates* sont si faciles à reconnaître, par la plupart de leurs propriétés, qu'on n'a pas de peine à constater leur présence, même lorsqu'ils se trouvent accompagnés de plusieurs autres sels.

Les *chlorures métalliques* sont aisés à reconnaître dans les dissolutions, même quand celles-ci contiennent en outre beaucoup de sels d'autres acides, à la manière dont ils se comportent avec une dissolution d'oxide argentique (p. 108). L'insolubilité dans l'acide nitrique du précipité qui se produit ainsi, est, dans ces expériences, un meilleur moyen de reconnaître le chlorure argentique que la solubilité de ce même précipité dans l'ammoniaque, attendu que le chlorure argentique jouit bien d'une grande solubilité dans l'alcali volatil, mais que souvent aussi ce réactif précipite en blanc de la dissolution, des substances en raison desquelles le chlorure argentique précipité peut fréquemment paraître, à un chimiste peu exercé, n'être point soluble dans l'ammoniaque. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsque la dissolution contient du chlorure mercurique. Le chlorure argentique, comme la remarque en a déjà été faite précédemment, partage, avec le bromure, l'iodure et le bromate argentiques, la propriété d'être insoluble dans l'acide nitrique étendu.

Il est vrai qu'on découvre sans peine les *bromures métalliques*, les *iodures métalliques* et les *bromates* dans des dissolutions; cependant on est fort exposé, quand ces substances existent, à ne point s'apercevoir de la présence simultanée d'un chlorure métallique. J'ai déjà dit (p. 111) comment on doit s'y prendre pour reconnaître un chlorure métallique soluble, lorsqu'il existe dans une combinaison en même temps qu'un iodure métallique soluble. On pourrait aussi découvrir de la même manière un bromure métallique, s'il s'en trouvait un avec un iodure. La présence d'un chlorure métallique est plus difficile à constater quand un bromure métallique l'accompagne dans une dissolution. Le mieux alors est de verser dans la liqueur une dissolution de nitrate plombique en excès, de séparer le précipité par la filtration, et d'ajouter à la liqueur filtrée une dissolution de nitrate argentique. S'il ne se produit ainsi qu'un trouble opalin, c'est une preuve que la dissolution ne contenait qu'un bromure métallique et peut-être aussi une très-petite quantité d'un chlorure métallique; si au contraire il se forme un trouble considérable, on peut être certain qu'il y avait également du chlorure métallique.

Lorsque des chlorures, ou aussi des bromures métalliques, sont mêlés avec quelques sels contenant un acide métallique, l'acide sulfurique concentré peut dégager de ce mélange des combinaisons de chlore volatiles qui, dans quelques cas, ont une couleur caractéristique, comme, par exemple, lorsque des chromates se trouvent associés aux combinaisons dont il s'agit (p. 91).

La présence des *fluorures métalliques* est très-facile à constater de la manière ordinaire, lors même que ces composés seraient accompagnés de tous les autres sels dans une combinaison sur laquelle on opérerait.

La présence du fluorure métallique se découvre dans les *fluosilicures métalliques*, par l'emploi des moyens connus, et celle du fluoride silicique est reconnaissable au précipité d'acide silicique que les alcalis produisent dans la dissolution (p. 115).

On reconnaît les *fluoborures métalliques* dans toutes les combinaisons, à ce que, quand on les décompose avec de l'acide sulfurique, ils attaquent le verre, et à ce que, lorsqu'on les mêle ensuite avec de l'alcool, ils communiquent une couleur verte à la flamme.

J'ai déjà fait savoir (p. 100) comment on parvient à découvrir la présence des *sulfocyanures métalliques* dans les combinaisons composées.

b) Lorsque l'acide sulfurique n'a dégagé de la combinaison aucun acide volatil, ni décomposé ni indécomposé, cette combinaison peut contenir de l'*acide iodique*, de l'*acide phosphorique*, de l'*acide phosphoreux*, de l'*acide hypophosphoreux*, de l'*acide borique*, de l'*acide silicique* et plusieurs autres acides, à l'égard desquels il a cependant déjà été parlé de la marche qu'on doit suivre pour les reconnaître, en indiquant les moyens qui peuvent conduire à la découverte des bases. S'il se trouvait de l'acide sélénique, l'attention se trouve aussi fixée sur sa présence, dans cette partie de l'analyse, parce qu'alors la combinaison dégage du chlore quand on la chauffe avec de l'acide hydrochlorique, tandis que l'acide sélénique se convertit en acide sélénieux, qu'on peut précipiter par le sulfide hydrique, à l'état de sulfide sélénieux.

Les *iodates* se reconnaissent à ce que, lorsqu'on les fait rougir, ils dégagent du gaz oxigène et se transforment en iodures métalliques, dans lesquels l'iode peut être découvert à l'aide des moyens qui ont été indiqués.

Les *hypophosphites* et les *phosphites* se reconnaissent surtout à ce qu'ils font naître un précipité de chlorure mercureux dans une dissolution de chlorure mercurique à laquelle on ajoute de l'acide hydrochlorique. Cependant il faut pour cela que le chlorure mercurique soit en excès, sans quoi c'est du mercure métallique qui se précipite de la dissolution (p. 78 et p. 79). En outre, ces sels se comportent d'une

manière tellement caractéristique, quand on les fait rougir, qu'on ne peut point les confondre avec d'autres. Si l'on fait chauffer des hypophosphites avec de l'acide sulfurique concentré, ils se décomposent, dégagent de l'acide sulfureux, et se convertissent en acide phosphorique.

L'*acide silicique* se sépare complètement de ses dissolutions alcalines, quand on a évaporé jusqu'à siccité la liqueur saturée avec de l'acide hydrochlorique, et qu'on traite le résidu par l'eau (p. 78).

J'ai déjà montré, p. 168, comment il faut s'y prendre pour découvrir l'*acide phosphorique* et l'*acide borique* dans des combinaisons composées.

2. *Analyse qualitative des substances insolubles dans l'eau.*

Si la substance est insoluble dans l'eau, on la dissout dans l'acide hydrochlorique, ou quelquefois soit dans l'acide nitrique, soit dans l'eau régale. Traités par l'acide hydrochlorique, plusieurs suroxides insolubles dégagent du chlore. C'est ce qui arrive aux *chromates*, aux *vanadates*, aux *séléniates*, aux *oximanganates* et aux *manganates*, de même qu'à l'*acide cérique*, à l'*acide manganique*, au *suroxide de manganèse*, au *suroxide de cobalt*, au *suroxide de nickel*, au *suroxide plombeux*, au *suroxide plombique*, et à d'autres suroxides encore qui se rencontrent plus rarement.

La dissolution de la combinaison dans un acide est ensuite traitée par le sulfide hydrique; après quoi on suit la même marche que s'il s'agissait d'une combinaison soluble dans l'eau. Cependant il faut avoir égard ici à tout ce que j'ai dit en parlant de l'analyse de combinaisons composées insolubles, p. 169.

Au nombre des combinaisons qui ne sont que partiellement dissoutes par les acides, se rangent beaucoup de *silicates* dont les bases se dissolvent dans l'acide, tandis que l'acide silicique ne se dissout point (p. 79).

Parmi les substances insolubles dans l'eau et les acides se trouvent comprises non-seulement celles qui ont été énumérées p. 173, mais encore plusieurs oxides simples, lorsqu'ils ont été fortement rougis, par exemple l'*oxide chromique*, l'*oxide stannique*, l'*acide titanique* etc., de même qu'un grand nombre de combinaisons d'*acide silicique* avec des bases (p. 79). Une section à part du chapitre suivant sera consacrée à l'analyse qualitative des combinaisons de l'acide silicique. Les autres substances dont je viens de parler se dissolvent dans l'acide hydrochlorique, après avoir été rougies avec le triple de leur poids de carbonate potassique ou sodique.

—

XI. DE LA MARCHE A SUIVRE DANS L'ANALYSE QUALITATIVE DE QUELQUES SUBSTANCES QU'ON RENCONTRE FRÉQUEMMENT DANS LA NATURE, QUI NE CONTIENNENT QUE CERTAINS PRINCIPES CONSTITUANS, ET DONT ON PEUT RENDRE L'ANALYSE PLUS FACILE EN ADOPTANT UNE MÉTHODE PARTICULIÈRE.

Parmi les substances qui ne contiennent que certains principes constituans, et dont on peut rendre l'analyse qualitative beaucoup plus facile, se rangent surtout les *silicates existant dans la nature*, et les *eaux minérales*.

1. *De l'analyse des silicates existant dans la nature.*

La meilleure manière de reconnaître ces combinaisons, qui forment la majeure partie des minéraux, et de les distinguer d'autres minéraux qui ne contiennent point d'acide silicique, consiste à prendre en considération la manière dont elles se comportent au chalumeau. En effet, si on les fond sur du charbon, avec du sel de phosphore, l'acide silicique reste sans se dissoudre, et pendant l'insufflation, il nage dans le globule liquide comme une masse translucide, boursouflée (p. 80).

Parmi les combinaisons de l'acide silicique, la plupart ne contiennent qu'un petit nombre de principes constituans, qui en général sont les mêmes dans toutes et ne diffèrent qu'eu égard à leurs proportions relatives. C'est pourquoi on peut fort bien les comparer avec les substances organiques, qui ne contiennent non plus que peu de ces principes, quoiqu'elles varient tant relativement à la proportion relative des matériaux qui les constituent. Les principes constituans ordinaires, ceux à la recherche desquels on doit toujours aller dans les combinaisons silicifères inconnues, sont, indépendamment de l'*acide silicique* lui-même, l'*alumine*, la *chaux*, la *magnésie*, l'*oxide ferreux*, des traces plus ou moins abondantes d'*oxide manganeux*, un *alcali*, et aussi de l'*eau*. Outre ces principes, les combinaisons siliciques contiennent parfois encore quelques oxides rares, de la présence desquels on peut souvent se convaincre aisément au chalumeau. Mais lorsque ces derniers oxides n'existent point, la marche à suivre dans l'analyse qualitative des combinaisons siliciques est fort simple. Il n'est même presque pas nécessaire, dans le cas où l'on doit déterminer les quantités respectives des principes constituans, de commencer par se livrer aux recherches exigées par l'analyse qualitative, et l'on peut procéder de suite à l'analyse quantitative, en se conformant aux préceptes qui seront tracés dans la seconde partie de cet ouvrage, à l'article du *silicium*.

Lorsqu'on veut examiner une combinaison silicique par la voie humide, il faut, après l'avoir réduite en poudre fine, et si l'acide hydrochlorique est susceptible de la décomposer, la

traiter par cet acide de la manière qui a été prescrite p. 79. Mais préalablement on en consacre une portion à rechercher, par les moyens indiqués p. 155, si elle contient de l'eau. Cette portion de la combinaison ne peut plus ensuite servir aux opérations ultérieures de l'analyse qualitative, parce qu'il arrive très-souvent aux combinaisons siliciques de résister à l'action de l'acide hydrochlorique après qu'elles ont été chauffées, quoique, avant d'avoir été soumises au feu, elles soient susceptibles de se laisser décomposer par lui (p. 80). L'acide silicique qui se sépare pendant la décomposition, est recueilli sur un filtre et lavé, puis on examine s'il est pur. Pour cela on en essaie une petite quantité au chalumeau, avec de la soude (p. 80). Cependant lors même que la soude le fait fondre en un globule limpide, ce n'est point encore là une preuve de sa pureté parfaite. On le dissout ensuite à chaud dans une dissolution de carbonate potassique ou sodique. Cette dissolution s'opère plus facilement quand il n'a point été rougi, que lorsqu'il l'a été (p. 78). On décante la liqueur, pour la séparer de la portion non dissoute, avant qu'elle se prenne en gelée, et on cherche à effectuer la solution du résidu par une nouvelle quantité d'une dissolution de carbonate potassique ou sodique. Si le résidu disparaît cette fois, on peut être à peu près certain de la pureté de l'acide silicique. S'il ne disparaît point, l'acide silicique mis à nu n'est pas pur. Alors, dans la plupart des cas, la décomposition de la combinaison par l'acide hydrochlorique n'a point été complète, et ce que le carbonate alcalin laisse sans le dissoudre, consiste ordinairement en une portion non décomposée de la combinaison silicique, qui a résisté à l'action de l'acide hydrochlorique, parce qu'elle n'était point assez divisée. C'est pourquoi il faut la broyer de nouveau, et chercher à la décomposer d'une manière complète par l'acide hydrochlorique.

Dans certains cas rares cependant, il reste quelques traces de combinaisons que l'acide hydrochlorique ne dissout point. C'est ce qui arrive, par exemple, aux substances contenant de la glucine. La glucine forme quelquefois, avec certains oxides métalliques, par exemple, avec les oxides stannique, cérique et manganique, des combinaisons qui sont incomplètement décomposées par les acides. Ce point sera amplement examiné plus loin.

Lorsqu'on s'est convaincu, par le moyen du chalumeau, que la combinaison soumise à l'examen contient beaucoup de fer, on verse un peu d'acide nitrique dans la liqueur hydrochlorique séparée de l'acide silicique par la filtration, et à laquelle on ne doit pas joindre encore l'eau, qui a servi à laver le précipité, puis on fait chauffer le mélange, afin de convertir l'oxide ferreux en oxide ferrique, après quoi on y ajoute l'eau de lavage. Cependant on ne doit point mettre d'acide nitrique dans la liqueur, quand la combinaison ne contient pas de fer. On ajoute ensuite à cette liqueur de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'elle prédomine un peu, et on filtre aussi rapidement que possible le précipité qui résulte de là. Ce précipité peut consister en *alumine* et en *oxide ferrique*, si ces deux bases existent, a-t-il une couleur blanche pure, il ne contient que de l'alumine, a-t-il une teinte plus ou moins brune, il est formé, ou d'oxide ferrique seul, ou d'un mélange d'oxide ferrique et d'alumine. On l'enlève encore humide de dessus le filtre, on le fait bouillir avec une dissolution de potasse pure, et on sépare par la filtration l'oxide ferrique qui ne s'est point dissous. Alors on verse dans la liqueur filtrée une dissolution de chlorure ammonique. S'il se produit un précipité blanc, on en conclut qu'il y avait de l'alumine.

Si la substance contenait de la magnésie et de l'oxide manganeux, l'ammoniaque en sépare aussi des portions d'autant plus considérables que la liqueur dans laquelle on l'a versée était moins acide. Si cette liqueur était suffisamment acide, les quantités mises à nu de ces deux bases sont tellement faibles, qu'on n'a pas besoin d'y avoir égard dans une analyse qualitative. Cependant il suffit d'une petite quantité d'oxide manganeux pour colorer en brun, au bout de quelque temps, le précipité auquel l'ammoniaque a donné lieu, parce que cet oxide absorbe de l'oxygène et se transforme en oxide manganique.

S'il n'y a ni alumine ni oxide ferreux, la liqueur séparée de l'acide silicique par la filtration ne donne pas de précipité quand on y verse de l'ammoniaque, ou si l'abondance de la magnésie et de l'oxide manganeux dans la combinaison était cause qu'il s'en produisît un, celui-ci se redissoudrait complètement dans une dissolution de chlorure ammonique, ce qui n'arrive point quand il contient de l'alumine et de l'oxide ferrique.

A la liqueur séparée par la filtration du précipité auquel l'ammoniaque a donné naissance, on ajoute une dissolution d'acide oxalique et de l'ammoniaque, en ayant soin de laisser prédominer un peu cette dernière, ou bien on y verse une dissolution d'oxalate ammonique. La *chaux* se trouve ainsi précipitée : on peut être convaincu de son absence, lorsque l'oxalate ammonique ne produit pas de précipité. L'oxalate calcique précipité peut souvent contenir un peu d'oxalate manganeux, et alors il a une couleur brunâtre lorsque l'ammoniaque se trouve en excès. On laisse l'oxalate calcique en repos pendant quelque temps, et on le chauffe un peu, pour qu'il puisse bien se déposer, après quoi, on filtre.

Alors on verse dans la liqueur filtrée un peu d'oxalate ammonique, pour s'assurer que toute la chaux a été précipitée, c'est une précaution qu'il ne faut jamais négliger. Ensuite on ajoute à une partie de cette liqueur une petite quan-

tité d'une dissolution de phosphate sodique, avec un peu d'ammoniaque, lorsque celle-ci ne s'y trouvait pas déjà suffisamment en excès. S'il apparaît un précipité, c'est une preuve de la présence de la *magnésie*.

Les débutans sont fort sujets, lorsque la liqueur contient de la chaux, surtout quand elle est étendue, à ne point précipiter complètement cette base par le moyen de l'oxalate ammonique, et à croire ensuite, après avoir, par la filtration, séparé le liquide ammoniacal de l'oxalate calcique, y trouver de la magnésie, si une dissolution de phosphate sodique détermine un précipité, qui n'est dû parfois qu'à du phosphate calcique. Aussi n'est-il jamais hors de propos de rechercher si le phosphate ammonico-magnésique précipité ne contiendrait pas de la chaux. La meilleure manière d'acquérir pleine certitude à cet égard consiste à dissoudre le précipité dans de l'acide hydrochlorique, et à verser ensuite dans la dissolution un peu d'acide sulfurique, avec une assez grande quantité d'alcool, ce qui, même lorsqu'il n'existe qu'une faible proportion de chaux, donne lieu à un précipité de sulfate calcique. Si la magnésie précipitée ne contenait point de chaux, il ne se produit point ainsi de précipité.

Lorsqu'il n'y a pas de magnésie dans la combinaison, une autre portion de la dissolution, à laquelle on n'a point ajouté de phosphate sodique, est évaporée à siccité, et on fait rougir le résidu, pour en chasser les sels ammoniques. Si, pendant le cours de l'analyse, on n'a point mis d'acide nitrique dans la dissolution afin d'oxider l'oxide ferreux, on peut très-bien se servir d'un creuset en platine pour faire rougir la masse desséchée. Après la calcination, l'alcali reste à l'état de chlorure métallique. On le dissout dans une petite quantité d'eau, et on en détermine la nature d'après les règles qui ont été tracées p. 167 et p. 180. Lorsqu'on dissout les chlorures alcalins, il reste ordinairement encore un peu d'acide silicique, dont la dissolution ne s'opère point.

Cependant, lorsque la combinaison silicique contient de la magnésie, la recherche de l'alcali présente plus de difficulté. Il faut alors prendre la portion de la dissolution à laquelle on n'a point ajouté de phosphate sodique, et procéder à son égard ainsi qu'il a été dit p. 167. On doit néanmoins remarquer qu'il est rare que les combinaisons siliciques faciles à décomposer par des acides, contiennent de la magnésie et un alcali en même temps.

La présence de l'oxide manganeux, dont il n'existe ordinairement que de très-petites quantités dans les combinaisons siliciques, est plus facile à constater au moyen du chalumeau, quand il y a fort peu de cette substance, qu'à l'aide de l'analyse par la voie humide (p. 20).

Si la combinaison silicique n'est point décomposée par l'acide hydrochlorique, on la réduit en poudre très-fine, et on la fond dans un creuset de platine avec le triple de son poids de carbonate potassique ou sodique. Le mieux est de la soumettre auparavant à la lévigation. Quand on mêle la combinaison silicique avec environ cinq parties de carbonate potassique et quatre parties de carbonate sodique, et qu'on chauffe le tout dans un petit creuset de platine, il suffit de la chaleur d'une bonne lampe à esprit de vin pour la faire entrer en fusion et la décomposer complètement. Cependant il est bon de prendre alors plus du triple de carbonate alcalin. Pendant la fusion, il s'opère un dégagement d'acide carbonique, qui fait jaillir la masse, de sorte qu'on ne peut point avoir recours à cette méthode dans des analyses quantitatives.

La masse, qui peut être en partie fondue et en partie seulement agglutinée (p. 79), est traitée d'abord par l'eau, après quoi on verse dans la liqueur un excès d'acide hydrochlorique. La liqueur aqueuse est verte, comme la masse rouge elle-même, quelque peu d'*acide manganeux* qu'elle contienne. La liqueur verte devient rouge par une petite quantité d'acide hydrochlorique, dont un excès, surtout lorsqu'on la chauffe un peu, finit par la décolorer, avec dégagement de chlore (p. 93), c'est pourquoi cette sursaturation avec de l'acide hydrochlorique ne doit point être faite dans un vaisseau en platine.

La liqueur acide est évaporée jusqu'à siccité dans une capsule de porcelaine, et le résidu traité par l'eau, qui laisse l'acide silicique sans le dissoudre (p. 78). Cependant, comme la magnésie, l'alumine et l'oxide ferrique, après qu'on a évaporé à siccité leurs dissolutions dans l'acide hydrochlorique et chauffé un peu trop fortement le résidu, peuvent ne point se dissoudre en totalité quand on les traite ensuite par l'eau, la masse qui résulte de l'évaporation à siccité est imbibée uniformément d'acide hydrochlorique concentré, avec lequel on la laisse en contact pendant à peu près un quart d'heure. Ensuite on verse de l'eau dessus, on sépare par la filtration l'acide silicique qui ne s'est point dissous, et on traite la liqueur hydrochlorique filtrée de la même manière que la dissolution hydrochlorique, séparée aussi de l'acide silicique, qu'on obtient en décomposant par l'acide hydrochlorique des substances contenant de la silice.

Cependant s'il existe un alcali dans la combinaison silicique, sa présence ne peut point être constatée quand on traite cette dernière par le carbonate potassique ou sodique. Pour se convaincre de la présence ou de l'absence de l'alcali dans la combinaison, il faut encore exécuter une opération à part. S'il n'est question que d'une analyse qualitative, on arrive à un degré suffisant de certitude en divisant la combinaison silicique par la lévigation, la mêlant avec environ quatre ou cinq fois son poids de nitrate barytique réduit en poudre fine, et faisant rougir

le mélange avec précaution, dans un creuset d'argent, jusqu'à ce que le nitrate barytique soit décomposé. Il est bon, avant de mêler le nitrate barytique bien pulvérisé avec la combinaison silicique, de le faire sécher pendant long-temps, afin qu'il ne décrépite pas avec trop de force par l'action de la chaleur. On peut se servir d'abord de la flamme d'une lampe à esprit de vin pour chauffer la masse. Celle-ci se boursoufle beaucoup aussitôt que le nitrate barytique commence à se décomposer. Quand elle paraît ne plus monter, on chauffe le creuset d'argent, sur un feu de charbon, avec autant de force qu'on peut le faire sans qu'il fonde.

Après la calcination, on ramollit la masse avec de l'eau, puis on la sursature, dans un verre, avec de l'acide hydrochlorique. La liqueur acide est évaporée jusqu'à siccité dans une capsule de porcelaine, et la masse sèche humectée d'acide hydrochlorique, après quoi on la laisse en repos pendant un quart d'heure environ, puis on verse de l'eau dessus. L'acide silicique reste sans se dissoudre, et on le sépare par la filtration. On ajoute d'abord à la liqueur filtrée un peu d'acide sulfurique, de manière à précipiter la plus grande partie, mais non la totalité de la baryte, à l'état de sulfate barytique, puis on la sursature, sans préalablement la filtrer, avec une solution de carbonate ammoniacal, ce qui précipite la baryte encore contenue dans la dissolution, ainsi que l'alumine et l'oxide ferrique de la combinaison silicique. Le précipité est alors séparé par la filtration, et la liqueur rapprochée par l'évaporation, qui volatilise en même temps la plus grande partie de l'excès du carbonate ammoniacal. Ensuite on y verse encore un peu d'acide sulfurique, pour précipiter une petite quantité de baryte qui pourrait s'y trouver encore, attendu que le carbonate barytique n'est point absolument insoluble dans l'eau. Cependant, d'ordinaire alors, la dissolution ne contient encore de la baryte que quand on a lavé pendant fort long-temps le précipité déterminé par le carbonate ammoniacal. Il faut bien se garder de mettre trop d'acide sulfurique.

Après la séparation du précipité, par la filtration, s'il s'en produit un, on évapore la liqueur jusqu'à siccité, et on fait rougir le résidu sec, pour détruire les sels ammoniques. Il reste ensuite, à l'état de sulfate, l'alcali qui se trouvait contenu dans la combinaison, et dont on peut déterminer la nature par des recherches ultérieures. Si la combinaison contient plusieurs alcalis, on s'en assure par les moyens qui ont été indiqués p. 167 et p. 177.

Quand il existe de la magnésie dans la combinaison, elle se trouve aussi à l'état de sulfate, avec le sulfate alcalin, dont on la sépare en suivant la marche qui a été tracée p. 167. La décomposition des combinaisons siliciques ne doit point être opérée par le nitrate barytique dans les analyses quantitatives, ainsi que je le rapporterai plus au long dans la deuxième Partie de cet ouvrage; mais, dans les analyses qualitatives, il est plus avantageux de l'effectuer avec son secours, qu'avec celui du carbonate barytique.

Une autre méthode de décomposer, dans des analyses qualitatives, les combinaisons siliciques qui contiennent un alcali et qui ne sont point décomposables par les acides, consiste à opérer comme il suit. On réduit la combinaison en poudre très fine par la lévigation, et l'on en mêle la poudre, dans une capsule en platine, ou dans un creuset de platine un peu grand, avec environ cinq parties de spath fluor finement pulvérisé et exempt de tout corps métallique. A ce mélange on ajoute assez d'acide sulfurique concentré pour que le tout forme une bouillie, après avoir été remué; on ne doit se servir à cet effet que d'une baguette en platine, et non d'un tube de verre. Ensuite on chauffe le vase de platine jusqu'à ce qu'il rougisse faiblement, de manière qu'indépendamment du gaz fluoride silicique et du gaz fluoride hydrique, l'acide sulfurique en excès se volatilise aussi.

Après le refroidissement, on fait tomber la masse rougie dans un verre, on verse de l'eau dessus, et on la laisse digérer pendant long-temps. Ce qui refuse ainsi de se dissoudre consiste en majeure partie en sulfate calcique. Le résidu est séparé par la filtration, et lavé à plusieurs reprises. Ensuite on ajoute à la liqueur filtrée une dissolution de carbonate ammoniacal, ou une dissolution d'oxalate ammonique, ou de l'ammoniaque pure, afin de précipiter complètement l'oxide ferrique, l'alumine et la portion de chaux que l'acide sulfurique aurait pu ne point enlever. On donne au précipité le temps de bien se rassembler dans le fond du vase, puis on filtre. Alors la liqueur filtrée est évaporée à siccité, et le résidu rougi dans un creuset de platine. Ce résidu rougi consiste en sulfate alcalin, qui peut cependant être mêlé avec du sulfate magnésique, si la combinaison qu'on a examinée contenait de la magnésie. En observant quelques précautions particulières, cette méthode peut également être employée dans des analyses quantitatives, comme je le ferai voir dans la seconde Partie; cependant il convient mieux de n'y avoir recours que quand on veut découvrir seulement un alcali dans des combinaisons siliciques.

Le moyen néanmoins, dans les analyses tant qualitatives que quantitatives, est de décomposer la combinaison silicique par l'acide hydrofluorique concentré, quand l'acide hydrochlorique ne l'attaque point, et qu'il s'agit de déterminer l'alcali qu'elle contient. Cette méthode ne peut pourtant être mise en pratique que lorsqu'on a une cornue en platine à sa disposition, parce que l'acide hydrofluorique n'est point facile à conserver, et qu'on ne saurait le préparer rapidement, à l'état de pureté, avec du spath fluor pulvérisé et de l'acide sulfurique concen-

tré, qu'au moyen de la distillation dans une cornue de platine.

L'acide hydrofluorique ne peut servir à cette décomposition qu'autant qu'il est concentré. La combinaison silicique qu'on veut examiner est réduite en poudre fine par la lévigation, on fait ensuite sécher la poudre, on la met dans un creuset de platine, on verse l'acide dessus, ce qui produit une réaction violente, et on remue le tout avec une baguette en platine, puis on ajoute avec précaution de l'acide sulfurique, et l'on évapore jusqu'à siccité, en ayant soin, sur la fin, de chauffer le creuset jusqu'à ce qu'il rougisse faiblement, afin de volatiliser complétement tout le gaz fluoride silicique qui s'est produit, ainsi que le gaz fluoride hydrique et l'excès d'acide sulfurique. On peut verser un peu d'acide hydrochlorique concentré sur le résidu, pour rendre solubles dans l'eau l'alumine, l'oxide ferrique et la magnésie, dont les combinaisons deviennent insolubles quand on les chauffe avec force.

Cette méthode de décomposer les combinaisons siliciques par l'acide hydrofluorique, permet d'y découvrir aisément la présence de tous les principes constituans, à l'exception de l'acide silicique, qui se volatilise sous la forme de gaz fluoride silicique. Un quart d'heure après avoir imbibé la masse d'acide hydrochlorique, on verse dessus de l'eau, qui laisse un peu d'acide silicique sans le dissoudre ; cependant il ne faut pas filtrer de suite, parce qu'alors l'acide silicique passe aisément à travers le filtre, et rend la liqueur trouble.

Si la combinaison contient de la chaux, on doit bien laver le résidu laissé par l'eau, afin que celle-ci dissolve le sulfate calcique qui s'est produit. On verse alors dans la dissolution de l'ammoniaque, qui précipite l'*oxide ferrique* et l'*alumine*. Après la filtration, la *chaux* est précipitée à son tour par l'acide oxalique et l'ammoniaque, et la liqueur séparée du précipité par la filtration est évaporée jusqu'à siccité. On fait rougir encore le résidu pour volatiliser les sels ammoniques, après quoi l'alcali reste à l'état de sulfate. Il peut être mêlé avec du sulfate magnésique, si la combinaison contenait de la magnésie.

Il existe encore quelques combinaisons siliciques peu nombreuses, qu'on ne peut décomposer complétement ni par les acides, ni en les faisant rougir avec du carbonate alcalin, et qui résistent aussi à l'action de l'acide hydrofluorique. Elles ont été citées, p. 80. Dans une analyse qualitative, on s'y prend de la manière suivante pour les décomposer. On réduit la combinaison en poudre fine par la lévigation, on met la poudre dans un creuset d'argent, on verse dessus une dissolution très-concentrée de potasse pure, puis on évapore rapidement jusqu'à siccité, en remuant avec une spatule d'argent, ensuite on fait rougir le résidu dans le creuset, en chauffant ce dernier autant que l'argent peut le supporter sans fondre. La masse rougie est alors ramollie avec de l'eau, et lavée dans un verre, puis traitée de la même manière que les combinaisons siliciques qui ont été rougies avec du carbonate alcalin.

Cependant la nature nous offre plusieurs combinaisons siliciques dans lesquelles, indépendamment des principes constituans énumérés jusqu'ici, et qui sont les plus fréquens, on en trouve d'autres encore qui sont plus rares. Ces combinaisons, plus rares dans les composés siliciques, y existent souvent en très-petites quantités, de sorte qu'il n'est pas rare qu'on ne s'aperçoive pas de leur présence dans des analyses qualitatives. Il ne suffit donc pas, en les rapportant, de dire quelles sont les combinaisons siliciques dans lesquelles on les a rencontrées jusqu'à présent, et il faut encore faire connaître la méthode à l'aide de laquelle on constate le mieux leur présence.

1°. *Baryte*. Elle n'a été trouvée jusqu'à présent que dans l'*harmotome barytique* et dans la *brewstérite*. La meilleure méthode pour la dégager de la liqueur hydrochlorique séparée de l'acide silicique par la filtration, consiste à verser dans cette liqueur de l'acide sulfurique, qui la précipite à l'état de sulfate barytique insoluble. Si le minéral contenait aussi beaucoup de chaux, il se précipiterait en même temps du sulfate calcique, mais l'eau suffirait déjà pour séparer ce dernier sel du sulfate barytique. Dans le cas seulement où la combinaison contiendrait de la strontiane ou de l'oxide plombique, l'acide sulfurique précipiterait aussi ces bases de la dissolution hydrochlorique. Il a été dit p. 172 comment on doit s'y prendre pour distinguer la baryte de ces deux oxides, à l'état de sulfate.

2° *Strontiane*. Connue l'a trouvée associée à de la baryte et à de la chaux dans la *brewstérite*. On la précipite au moyen de l'acide sulfurique de la liqueur séparée de l'acide silicique par la filtration, et on la débarrasse de la baryte comme aussi de la chaux, s'il s'était précipité une petite quantité de celle-ci, d'après les méthodes indiquées, p. 173.

3° *Glucine*. Elle se trouve dans l'*émeraude*, l'*euclase*, la *cymophane* et l'*helvine*. Dans les trois premières de ces combinaisons, elle est accompagnée d'alumine, avec laquelle on peut aisément la confondre. Lorsque, dans le cours de l'analyse, après avoir séparé la liqueur de l'acide silicique, par la filtration, on y verse de l'ammoniaque, le précipité produit par ce réactif contient la glucine qui existe dans la combinaison. Pour constater la présence de cette terre, on dissout le précipité encore humide dans la plus petite quantité possible d'acide hydrochlorique, et, à la dissolution concentrée, on ajoute une dissolution de carbonate ammoniacal en assez grand excès, avec lequel on laisse le précipité en contact pendant quelque temps, et de préférence dans une bouteille

qui puisse être bouchée. Après la filtration du résidu qui ne s'est pas dissous, la glucine se trouve dans la liqueur filtrée, de laquelle on peut l'obtenir par l'évaporation. On l'essaie à l'aide des réactifs, ainsi qu'il a été dit p. 14.

L'helvine contient tant d'oxide manganeux, qu'à moins de filtrer rapidement la glucine précipitée par l'ammoniaque, elle entraîne une certaine quantité de cet oxide, dont on peut cependant la débarrasser par la dissolution dans de la potasse pure.

La glucine existe aussi en petite quantité dans quelques variétés de *gadolinites*, pendant l'analyse desquelles on peut la séparer de l'yttria par la dissolution dans de la potasse pure.

Comme la glucine a beaucoup de ressemblance avec l'alumine, il est nécessaire d'examiner si l'alumine qu'on a obtenue en analysant des combinaisons siliciques n'en contient point. A cet effet on l'essaie au chalumeau avec une dissolution de nitrate cobaltique (p. 14). S'il se produit ainsi une couleur bleue pure, l'alumine est exempte de glucine, et si l'on obtient un bleu sale, il est prudent de soumettre l'alumine à l'action des réactifs capables d'y déceler la présence de la glucine.

4°. *Thorine.* Cette terre n'a été trouvée par *Berzélius* que dans la *thorite*. Il a employé la méthode suivante pour la mettre en évidence et la séparer des autres principes constituans. Après avoir décomposé le minéral réduit en poudre par l'acide hydrochlorique, la liqueur séparée de l'acide silicique par la filtration fut précipitée par l'ammoniaque, le précipité dissous dans de l'acide hydrochlorique, et le liquide acide débarrassé par le gaz sulfide hydrique de quelques traces d'oxide plombique et d'oxide stannique. La liqueur séparée par la filtration des sulfures métalliques précipités fut évaporée jusqu'à siccité, le résidu redissous dans de l'eau, et la dissolution bouillie avec une dissolution de potasse, qui dissolvit une trace d'alumine et précipita la thorine. Pour dégager celle-ci de l'oxide ferrique, de l'oxide manganeux et de l'oxide uranique, elle fut redissoute dans de l'acide hydrochlorique, la dissolution fut ensuite neutralisée avec de l'ammoniaque, et concentrée par l'évaporation. Alors on la laissa en contact avec des cristaux de sulfate potassique, aussi long-temps qu'elle voulut en dissoudre; le précipité pulvérulent qui résulta de là fut lavé avec une dissolution saturée de sulfate potassique, dans laquelle le sel double de thorine est insoluble (p. 10), puis dissous dans de l'eau chaude, et précipité de nouveau par une dissolution de potasse.

5°. *Yttria.* Elle se rencontre dans les *gadolinites*, ainsi que dans l'*orthite* et la *pyrorthite*. Quand on ajoute de l'ammoniaque à la dissolution séparée de l'acide silicique par la filtration, l'yttria existe dans le précipité qui résulte de là. En traitant ce précipité par une dissolution de potasse pure, on sépare l'yttria de l'alumine et de la glucine, s'il s'y en trouve. On dissout dans de l'acide hydrochlorique ce que la potasse a refusé de dissoudre, on étend la dissolution d'une petite quantité d'eau, et, en y plongeant une croûte cristalline de sulfate potassique, on précipite l'oxide céreux que contiennent toujours les gadolinites et les orthites. Il faut laisser les cristaux du sel en contact avec la liqueur pendant vingt-quatre heures. Le précipité qui se forme est lavé avec une dissolution saturée de sulfate potassique, dans laquelle l'oxide céreux est insoluble, mais l'yttria soluble (p. 16 et p. 17). La liqueur filtrée contient ensuite l'yttria, qu'on en peut précipiter au moyen de l'ammoniaque; cependant ce réactif précipite en même temps qu'elle de l'oxide ferrique, qui existe à l'état d'oxide ferreux dans les minéraux en question. On parvient à séparer suffisamment ces deux substances l'une de l'autre en saturant exactement la liqueur acide avec de l'ammoniaque, avant de la précipiter par cet alcali, et y versant ensuite une dissolution de succinate ammonique, qui précipite l'oxide ferrique à l'état de succinate ferrique. L'ammoniaque, versée alors en excès dans la liqueur filtrée, en précipite l'yttria.

6°. *Oxide céreux.* Il se trouve dans la *cérite* et la *cérine*, ainsi que dans les *gadolinites*, l'*orthite*, la *pyrorthite*, et en général dans tous les minéraux contenant de l'yttria, qu'il paraît accompagner presque toujours. Il vient d'être dit, en parlant de cette dernière, qui a beaucoup de ressemblance avec lui, comment on doit s'y prendre pour les séparer l'un de l'autre.

7°. *Zircone.* Elle fait partie essentielle du zircon et, suivant *Stromeyer*, de l'*eudyalite*. Après la décomposition du zircon par de l'alcali pur, qui est difficile à effectuer, on traite la masse rougie, comme à l'ordinaire, par de l'acide hydrochlorique, et l'on sépare également l'acide silicique par l'évaporation; mais il faut ici employer une chaleur très-faible, car, sans cette précaution, outre l'acide silicique séparé, il peut aussi rester encore beaucoup de zircone non dissoute dans l'acide hydrochlorique. On sépare l'acide silicique par la filtration, et on verse de l'ammoniaque dans la liqueur filtrée, pour précipiter la zircone. Si le zircon contient des traces d'oxide ferrique, celui-ci se précipite avec la zircone.

Dans l'eudyalite, la zircone est combinée, non-seulement avec de l'acide silicique, mais encore avec de la chaux, de la soude, de l'oxide ferrique, de l'oxide manganique et une petite quantité de chlorure sodique. Après la décomposition par l'acide hydrochlorique et la séparation de l'acide silicique, la zircone est précipitée par l'ammoniaque, comme dans l'analyse du zircon, mais l'oxide ferrique se précipite en même temps qu'elle. Dans une analyse qualitative, on parvient à séparer assez exactement l'oxide ferrique de la zircone, en rassemblant

le précipité sur un filtre, et le faisant fortement rougir, la zircone devient par là insoluble dans l'acide hydrochlorique (p. 19), à l'aide duquel on peut dépouiller la masse rougie de la plus grande partie de l'oxide ferrique. Une meilleure méthode pour séparer la zircone de l'oxide ferrique, et qu'on emploie aussi dans les analyses quantitatives, consiste à verser dans la dissolution hydrochlorique de la zircone et de l'oxide ferrique, de l'acide tartrique, en présence duquel les deux bases ne sont point précipitées par les alcalis de leurs dissolutions (p. 18 et p. 20); après quoi le sulfhydrate ammonique, versé dans la dissolution saturée avec de l'ammoniaque, précipite l'oxide ferrique à l'état de sulfure de fer. Pour obtenir la zircone contenue dans la liqueur séparée du sulfure de fer par la filtration, il faut évaporer cette liqueur jusqu'à siccité, et faire rougir le résidu sec, au contact de l'air, jusqu'à ce que le charbon de l'acide tartrique soit brûlé; la zircone reste alors à l'état d'insolubilité dans la plupart des acides.

8° *Oxide zincique*. Cet oxide se trouve dans le *zinc silicaté*. Pour le trouver dans cette combinaison, après avoir séparé la liqueur hydrochlorique de l'acide silicique par la filtration, on la débarrasse des traces d'oxide plombique et d'oxide stannique qui y sont contenues, au moyen de la dissolution du sulfide hydrique, puis on sursature la liqueur avec de l'ammoniaque, et on y verse du sulfhydrate ammonique, ce qui précipite l'oxide zincique en blanc, à l'état de sulfure de zinc, qu'il est aisé de reconnaître pour tel. L'oxide zincique est moins facile à découvrir au chalumeau dans le zinc silicaté, parce qu'il ne donne que difficilement une fumée de zinc lorsqu'on le traite avec de la soude, sur du charbon, à la flamme intérieure.

9° *Oxide niccolique*. Il entre, comme partie constituante, dans la *pimélite*; il existe aussi en très-petite quantité dans la *chrysoprase*, et, suivant *Stromeyer*, dans quelques espèces d'olivine. Il suffit déjà du chalumeau pour le trouver dans la pimélite, celle-ci donnant les réactions de l'oxide niccolique quand on la traite avec le borax et le sel de phosphore (p. 34), on obtient aussi beaucoup de nickel métallique réduit, en la traitant avec de la soude, sur du charbon. Dans l'analyse qualitative des autres minéraux, le meilleur moyen de reconnaître la petite quantité d'oxide niccolique consiste à prendre la liqueur hydrochlorique qu'on a séparée de l'acide silicique par la filtration, à y verser de l'ammoniaque en excès, et à ajouter un peu de sulfhydrate ammonique à la liqueur filtrée; il se produit par là un faible précipité noir de sulfure de nickel, qu'on examine ultérieurement, afin d'en constater la nature.

10° *Oxide cadmique*. Pour découvrir cet oxide, qui peut bien se rencontrer dans certaines variétés de zinc silicaté, le mieux serait, dans une analyse qualitative, de prendre la liqueur hydrochlorique séparée de l'acide silicique par la filtration, et étendue d'eau, et d'y faire passer un courant de gaz sulfide hydrique; il se précipiterait du sulfure de cadmium jaune, mais en même temps aussi des traces d'oxide plombique et d'oxide stannique, qui pourraient être contenues dans la combinaison, seraient également précipitées à l'état de sulfures métalliques.

11° *Oxide plombique*. Des traces d'oxide plombique ont été trouvées dans plusieurs combinaisons silicifères, comme, par exemple, dans le *thorite*, le *zinc silicaté*, etc. Ces traces d'oxide plombique peuvent être contenues en totalité dans la liqueur hydrochlorique séparée de l'acide silicique par la filtration. Des quantités plus considérables d'oxide plombique ne se dissoudraient qu'en partie à l'état de chlorure plombique, et ne pourraient point être séparées complètement de l'acide silicique par le lavage; ce motif fait qu'au lieu d'acide hydrochlorique, c'est de l'acide nitrique qu'il faut employer pour décomposer la combinaison. Puis, avant de traiter la liqueur acide par l'ammoniaque, on y fait passer un courant de gaz sulfide hydrique, qui précipite l'oxide plombique à l'état de sulfure de plomb, qu'on peut alors examiner de plus près. Ordinairement il faut encore le traiter par le sulfhydrate ammonique, afin d'en séparer des traces de sulfure d'étain, parce que, communément, les traces d'oxide plombique sont accompagnées de traces d'oxide stannique dans les combinaisons siliciques.

12° *Oxide de l'urane*. L'oxide uranique fait la base du minéral appelé *pechblende*. On le trouve aussi en petite quantité dans plusieurs combinaisons siliciques, comme dans le *thorite*. Pour découvrir dans ces corps des traces d'oxide uranique, après avoir séparé l'acide silicique, et sursaturé la liqueur filtrée avec de l'ammoniaque, on dissout le précipité qui résulte de là dans de l'acide hydrochlorique, et l'on verse de la potasse dans la dissolution. Le précipité déterminé par ce réactif est mis ensuite en digestion avec une dissolution concentrée de carbonate ammoniacal, ce qui dissout l'oxide uranique. La dissolution peut être évaporée jusqu'à siccité, et la masse sèche mise en digestion avec de l'acide acétique étendu, qui dissout l'oxide uranique. La dissolution a une couleur jaune; l'ammoniaque y fait naître un précipité jaune, qui, au chalumeau, se comporte comme il a été dit p. 31.

13° *Oxide cérique*. Il est un des principaux éléments de la *cérite* et de la *cérérite siliceuse*. Quand on a décomposé ces substances par l'acide hydrochlorique, la liqueur acide, séparée de l'acide silicique par la filtration, ne contient pas d'autre principe constituant essentiel que l'oxide cérique. Cet oxide a été trouvé en très-petite quantité dans quelques espèces d'*idocrase* de Norwége (*cyprine*), dans la *cérine* et dans l'*allanite*, où il suffit déjà du chalumeau, employé à la manière ordinaire, pour constater sa présence (p. 34). Cependant, lorsqu'on procède par la voie humide, si l'on veut ne point omettre les

traces d'oxide cuivrique, il faut, après avoir traité les minéraux par du carbonate alcalin, décomposé la masse rouge au moyen de l'acide hydrochlorique, et séparé l'acide silicique par la filtration, faire passer, à travers la liqueur acide filtrée, un courant de gaz sulfide hydrique, qui précipite les traces d'oxide cuivrique à l'état de sulfure de cuivre.

14°. *Oxide stannique.* Il paraît exister dans un très-grand nombre de combinaisons silicifères, cependant il n'y entre jamais que comme partie constituante extrêmement peu essentielle, de sorte que dans l'analyse on doit s'attacher principalement à en découvrir les traces. *Berzélius* a trouvé des vestiges d'oxide stannique dans quelques espèces d'émeraude, dans l'euclase, dans le cone *sclérulé* et dans la *thorite*. Mais cet oxide existe à coup sûr dans un très-grand nombre d'autres minéraux encore, seulement sa présence n'y a point encore été remarquée jusqu'à présent.

La plus sûre manière de le reconnaître consiste à faire passer un courant de gaz sulfide hydrique dans la liqueur hydrochlorique séparée de l'acide silicique par la filtration. L'oxide stannique se convertit par là en sulfure d'étain, et il se précipite à cet état, même lorsqu'il n'existe qu'en quantité extrêmement faible dans la dissolution; cependant la précipitation n'a pas lieu sur-le-champ dans ce dernier cas, elle ne s'effectue qu'au bout d'un certain laps de temps, et principalement après qu'on a fait chauffer la liqueur acide (p. 81).

Lorsque la combinaison silicique contient simultanément de l'oxide plombique ou un autre oxide métallique susceptible d'être précipité de la dissolution acide, par le gaz sulfide hydrique, à l'état de sulfure métallique, ce qui peut déjà, dans la plupart des cas, se reconnaître à la seule couleur du précipité, le sulfure métallique obtenu doit être traité par le sulfhydrate ammonique, qui dissout le sulfure d'étain. Il ne faut qu'évaporer à siccité cette dissolution de sulfure d'étain dans un creuset en platine, et faire rougir le résidu, on obtient ainsi de l'oxide stannique, qu'on doit traiter au chalumeau, sur du charbon, avec de la soude, pour le réduire en étain métallique.

Cependant, il est quelques cas où les traces d'oxide stannique forment avec des bases, notamment avec de la glucine, des combinaisons qui, après la décomposition de la combinaison silicique, ne se dissolvent qu'incomplètement ou fort difficilement dans l'acide hydrochlorique, c'est ce qui arrive quand on fait fondre à la manière ordinaire, avec du carbonate alcalin, l'euclase et l'émeraude, qui contiennent de l'oxide stannique. Après qu'on a sursaturé la masse rouge avec de l'acide hydrochlorique, il reste une poudre blanche, qu'on distingue aisément, soit d'un reste de la pierre qui n'aurait pas été décomposé, soit de l'acide silicique mis en liberté, et qu'on peut sans peine aussi séparer de ce dernier. Cette poudre blanche est une combinaison d'oxide stannique avec de la glucine, et l'eau la dissout facilement, après qu'on l'a fondue avec du bisulfate potassique. Le gaz sulfide hydrique, dont on fait passer un courant à travers cette dissolution, en précipite l'oxide stannique, sous la forme de sulfure d'étain, qui donne un grain d'étain lorsqu'on le traite au chalumeau, sur du charbon, avec de la soude. Quand la combinaison silicique qui contient des traces d'oxide stannique, est traitée immédiatement au chalumeau, avec de la soude, sur du charbon, on n'obtient pas de traces sensibles d'étain réduit.

15°. *Oxide chromique.* Cet oxide se rencontre fréquemment aussi dans les combinaisons siliciques; mais, la plupart du temps, il n'y entre que comme partie constituante non essentielle. Plusieurs de ces combinaisons, par exemple, l'émeraude *noble*, lui sont redevables de leur belle couleur verte. Cependant les combinaisons siliciques paraissent ne pas être seulement teintes en vert par de petites quantités d'oxide chromique, mais devoir aussi quelquefois à cette substance une couleur rouge-de-sang, cas dans lequel est par exemple le *pyrope*. Ces combinaisons siliciques colorées en rouge de sang par l'oxide chromique, ont la propriété de devenir noires et opaques par la seule action de la chaleur, en se refroidissant peu à peu, elles acquièrent, vues à contre-jour, une teinte jaunâtre, ou une belle couleur verte de chrome, et après l'entier refroidissement, elles ont repris leur couleur naturelle. De petites quantités d'oxide chromique ont été trouvées aussi dans le spath chatoyant et dans quelques espèces de serpentine.

Lors même que la quantité d'oxide chromique est très-faible dans les combinaisons siliciques, on peut souvent constater sa présence par le secours seul du chalumeau, attendu que ces combinaisons communiquent aux flux de borax ou de sel de phosphore, après le refroidissement complet, une couleur verte de chrome, qui cependant est en général très faible, comme par exemple, lorsqu'on opère sur l'émeraude. Néanmoins, lorsque la combinaison contient en même temps beaucoup d'oxide ferrique, les flux acquièrent par elle la couleur verte ordinaire du fer, sans qu'on puisse apercevoir dans cette teinte aucun mélange appréciable de vert de chrome.

Quand la combinaison peut être décomposée au moyen de l'acide hydrochlorique, la présence de l'oxide chromique se constate, par la voie humide, dans le précipité que l'ammoniaque a fait naître quand on l'a mêlé avec la liqueur hydrochlorique séparée de l'acide silicique par la filtration. Lors même que le chrome existe à l'état d'acide chromique dans la combinaison silicique, il se trouve à celui d'oxide chromique dans ce précipité, qui peut contenir en outre de l'oxide ferrique, de l'alumine, etc. On le faire sécher; puis on le fait bouillir, s'il

y a de l'alumine dedans, avec une dissolution de potasse caustique, qui dissout l'alumine, en laissant de l'oxide ferrique et de l'oxide chromique. On peut alors fondre ces deux oxides, dans un petit creuset en porcelaine, avec du nitrate potassique, et traiter la masse fondue par l'eau : celle-ci dissout du chromate potassique, et laisse l'oxide ferrique. On neutralise ensuite la dissolution par le moyen de l'acide nitrique, et l'on précipite l'acide chromique à l'aide du nitrate mercureux, du nitrate barytique ou du nitrate plombique. Le précipité obtenu est traité au chalumeau, pour y constater la présence du chrome.

Lorsqu'on décompose une combinaison qui contient de l'oxide chromique, en la fondant avec du carbonate alcalin, il arrive fréquemment qu'après avoir traité la masse rougie par l'acide hydrochlorique, on obtient un acide silicique qui a une teinte brune et qui est mêlé avec du chromate chromique brun. Cependant si l'on fait fondre cet acide silicique brun avec du nitrate potassique, dans un petit creuset en porcelaine, qu'on mette la masse fondue en digestion dans de l'eau et de l'acide hydrochlorique, qu'on évapore la liqueur jusqu'à siccité, et qu'ensuite on traite le résidu sec, comme à l'ordinaire, par l'acide hydrochlorique et l'eau, il reste de l'acide silicique blanc, tandis que la dissolution contient de l'oxide chromique. On parvient plus aisément encore à réduire complètement l'acide chromique en oxide chromique, si, pendant qu'on évapore la liqueur hydrochlorique à siccité, on y ajoute un peu d'alcool.

16° *Acide titanique.* L'acide titanique combiné avec l'acide silicique n'entre comme partie constituante essentielle que dans le *titanite* (sphène), qui contient en outre de la chaux. L'acide titanique existe en très-grande quantité dans ce minéral, et cependant sa présence n'est pas très facile à y constater au chalumeau par la couleur que cet acide communique ordinairement aux flux, quoique la présence de l'acide silicique et de la chaux ne paraisse pas s'opposer à la manifestation de cette couleur caractéristique. Un globule de borax qu'on traite avec du titanite, à la flamme intérieure du chalumeau, ne se colore point en bleu, et un globule de sel de phosphore n'est teint en bleu, par cette même substance, que quand on laisse le mélange exposé pendant long-temps au feu de réduction.

Des traces très-faibles d'acide titanique se trouvent, comme partie constituante non essentielle, dans quelques minéraux, ainsi qu'il arrive à l'oxide stannique. On en a rencontré dans le cymophane, dans le *cyanite*, dans quelques espèces de mica et dans l'*arkansite*. Lorsqu'on fait rougir ces minéraux, à la manière ordinaire, avec du carbonate alcalin, et qu'ensuite on traite les masses rougies par l'acide hydrochlorique et l'eau, l'acide titanique se dissout dans l'acide hydrochlorique, à l'état de titanate alcalin. Si alors on évapore le liquide acide à une chaleur très-douce, pour provoquer la séparation de l'acide silicique d'entre l'alumine, l'oxide ferrique et d'autres principes constituans qui se dissolvent, l'acide titanique se redissout aussi, mais se précipite ensuite, simultanément avec l'alumine et l'oxide ferrique, quand on vient à verser de l'ammoniaque dans la liqueur séparée de l'acide silicique par la filtration. Lorsqu'on fait rougir ce précipité, après l'avoir séché, et qu'ensuite on le traite par l'acide hydrochlorique, la plus grande partie de l'acide titanique reste sans se dissoudre, et on peut le reconnaître pour tel au chalumeau, quoiqu'il ne soit pas parfaitement pur, mais doive une teinte rougeâtre à une certaine quantité d'oxide ferrique, comme il arrive au rutile, qui contient aussi un peu d'oxide ferrique. Si, après avoir fait rougir le minéral avec du carbonate alcalin, une trop forte chaleur a été employée pour déterminer l'acide silicique à se séparer de la liqueur hydrochlorique, il est à craindre, surtout si l'évaporation a été poussée jusqu'au degré de l'ébullition, que, lorsqu'on viendra ensuite à traiter les traces d'acide titanique par l'acide hydrochlorique et par l'eau, la plus grande partie de cet acide ne se dissolve pas et reste avec l'acide silicique.

17° *Acide tantalique.* Jusqu'à présent il n'a été trouvé par *Berzélius* que comme partie constituante non essentielle dans quelques espèces d'*émeraude*. Lorsqu'on fait rougir ce minéral avec du carbonate alcalin, et qu'ensuite on le décompose par l'acide hydrochlorique, les traces d'acide tantalique ne restent point mêlées avec l'acide silicique, comme on devrait le présumer, mais elles se trouvent dissoutes, conjointement avec la glucine et l'alumine, dans la liqueur hydrochlorique séparée de ce dernier par la filtration. Si l'on dissout la glucine dans une dissolution de carbonate ammonique, les traces d'acide tantalique suivent aussi cette terre, mais on parvient à les séparer l'un de l'autre, en dissolvant la glucine dans de l'acide hydrochlorique après la calcination : de cette manière, l'acide tantalique reste mêlé avec de l'acide silicique.

18° *Acide borique.* On l'a rencontré dans un grand nombre de minéraux, où il est tantôt plus et tantôt moins abondant. Il forme un des principaux matériaux constituans du *datholite* et du *botryolite*. Il a été trouvé en plus petite quantité dans les diverses espèces de *tourmaline* et d'*axinite*. *Turner*, en opérant avec le chalumeau ainsi qu'il a été dit, pag. 78, a constaté aussi la présence de cet acide dans la topaze du Brésil, de même que dans un grenat de Norwège (colophonite), et *C.-G. Gmelin* l'a découvert de la même manière dans quelques espèces de mica, de lépidolite et de granite. Néanmoins on ne peut se fier entièrement sur le caractère pyrognomique de l'acide borique, puisque, suivant *Kersten*, d'autres minéraux non borifères, comme par

exemple quelques espèces de spath fluor, le possèdent également.

La méthode la plus certaine pour constater la présence de l'acide borique dans les combinaisons siliciques qui sont susceptibles d'être décomposées par un acide, consiste à les réduire en poudre et à les décomposer par de l'acide sulfurique concentré ; après quoi, sans séparer l'acide silicique, on ajoute à la liqueur de l'alcool, auquel on met le feu. La couleur verte de la flamme de l'alcool atteste la présence de l'acide borique. L'acide hydrochlorique ne doit pas être substitué à l'acide sulfurique pour opérer la décomposition de la combinaison silicique, d'après des motifs qui ont été développés pag. 77.

Si la combinaison silicique résiste à l'action des acides, on la réduit en poudre très fine, on fait rougir celle-ci avec environ le triple de son poids de carbonate potassique ou sodique, on décompose la masse rougie au moyen d'acide sulfurique qui n'a été étendu que d'une petite quantité d'eau, et l'on verse ensuite dessus de l'alcool, dont la flamme prend une couleur verte, lors même que la combinaison ne contient qu'une très-faible proportion d'acide borique.

19° *Acide phosphorique*. Cet acide se rencontre aussi en petites quantités dans des combinaisons silicifères. Jusqu'à présent on ne l'a trouvé que dans le *cordiérite* et dans quelques espèces de *lépidolite*. Cependant, il est vraisemblable qu'il existe aussi en petites quantités dans plusieurs autres combinaisons siliciques, car sa présence peut aisément être inaperçue lorsque, dans l'analyse, on ne s'attache pas, d'une manière spéciale, à la constater. Cet acide paraît surtout exister dans plusieurs des minéraux silicifères qui contiennent de petites quantités de combinaisons de fluor.

Pour trouver l'acide phosphorique dans ces combinaisons, qu'elles soient ou non susceptibles de se laisser décomposer par les acides, on les fait rougir avec trois à quatre fois leur poids de carbonate sodique ou potassique, et l'on traite la masse rougie par l'eau, qui ne dissout que le carbonate alcalin en excès, ainsi que du phosphate alcalin, quand les bases contenues dans la combinaison qu'on examine sont insolubles dans le carbonate alcalin.

La présence de l'acide phosphorique dans la dissolution, lors même que la quantité en est très-faible, se reconnaît de la manière suivante : on commence par sursaturer cette dissolution avec de l'acide hydrochlorique, et on la laisse long-temps en repos dans un endroit un peu échauffé, afin que l'acide carbonique se dégage aussi complétement que possible, puis on verse la liqueur acide dans une bouteille susceptible d'être bouchée, on la sursature avec de l'ammoniaque, et l'on ajoute une dissolution de chlorure calcique, après quoi on bouche la bouteille. Cette dernière précaution est nécessaire, parce que, si l'on permettait l'accès à l'air atmosphérique, du carbonate calcique serait précipité de la liqueur en même temps que le phosphate calcique. Lorsque le précipité produit s'est complétement déposé, on le réunit sur un filtre, et l'on examine si, en même temps que le phosphate calcique, il ne s'y trouve pas aussi quelque sel insoluble résultant de la combinaison de la chaux avec un autre acide.

Il est impossible de constater au chalumeau la présence de l'acide phosphorique dans des combinaisons siliciques, en suivant la marche qui a été tracée p. 74, parce qu'il existe toujours en trop petite quantité pour qu'on puisse exécuter cette expérience.

20° *Charbon*. Parmi les combinaisons siliciques existantes dans la nature, la seule qui contienne du charbon en quantité considérable est le *pyrosclérite*. Pour constater sa présence dans ce minéral, il suffit de chauffer doucement celui-ci au chalumeau, et de le faire ensuite rougir sur un point ; il prend feu, et continue ensuite à brûler seul, sans donner cependant ni flamme ni fumée ; après quoi le minéral est blanc ou d'un gris blanc. Le pyrosclérite, mêlé avec du nitrate potassique, fuse aussi quand on le chauffe, comme font les substances qui contiennent du charbon.

Des quantités très-petites de charbon ou plutôt de substances organiques carbonées, dont on ne connaît point encore la composition, se trouvent dans un fort grand nombre de combinaisons siliciques, et sont cause que celles-ci noircissent quand on les chauffe dans un petit matras, sur une lampe à esprit-de-vin ; la couleur noire disparaît par l'application de la chaleur à l'air libre, le charbon brûlant alors. C'est ce qui a lieu principalement pour les combinaisons siliciques contenant beaucoup de magnésie et en même temps de l'eau, comme la *pierre de lard*, l'*écume de mer*, la *pyrosmalite*, la *pyrallolite*, la *serpentine*, l'*agalmatolite*, la *pinite*, la *chondrodite* et le *comptonite*.

Quelques combinaisons siliciques contiennent de l'*acide carbonique*, mais la plupart du temps par l'effet seulement d'un *mélange* de carbonate calcique ou d'autres carbonates. Ces minéraux font effervescence lorsque, après les avoir pulvérisés, on verse de l'acide hydrochlorique sur leur poudre.

21° *Fluor*. Il existe en assez grande proportion dans la *topaze*, le *chondrodite* et quelques espèces de *mica*, notamment celles qui contiennent de la lithine. On en a trouvé des quantités plus faibles dans un très-grand nombre d'autres combinaisons siliciques, notamment dans la plupart des espèces de *mica*, qui cependant n'en contiennent pas toutes, dans presque toutes les espèces d'*amphibole*, dans le *carpholite*, dans l'*apophyllite* et dans quelques espèces de *stéatite*, et de *wagnérite*. Le chalumeau, appliqué comme il a été dit p. 118, suffit déjà, en général, pour faire aisément constater la présence du fluor dans quelques-unes de ces combinaisons siliciques, mais seulement dans celles qui contiennent en même temps une

quantité d'eau plus ou moins considérable. Cependant s'il ne s'y trouve aucune trace d'eau, on court le risque, dans l'analyse, de ne pas apercevoir des proportions même assez fortes de fluor. Il faut alors recourir à la méthode qui a été indiquée p. 114.

Lorsqu'on croit avoir reconnu, à l'aide du chalumeau, qu'une combinaison de fluor existe dans les combinaisons siliciques qu'on essaie, il faut s'en convaincre positivement par un examen plus rigoureux encore, surtout s'il n'y a que des traces de la combinaison de fluor, et si la combinaison silicique n'est pas de nature à se laisser décomposer par l'acide sulfurique. Cette conviction s'acquiert à l'aide des moyens qui ont été décrits p. 114. Quand on a suivi cette méthode, on obtient un précipité de fluorure calcique, lors même que la combinaison silicique ne contenait que de simples traces d'une combinaison de fluor. Le fluorure calcique ainsi obtenu doit être décomposé par l'acide sulfurique, d'après le procédé connu, et dont il a été parlé p. 113, afin de constater si le verre est corrodé, phénomène qui ne laisse aucun doute sur la présence du fluor.

Il est à remarquer, au reste, que le précipité déterminé par le chlorure calcique peut contenir, indépendamment du fluorure calcique, d'autres combinaisons insolubles de chaux avec des acides, s'il existait de ces derniers dans la combinaison silicique. Le fluorure calcique peut surtout être accompagné, dans ce précipité, par du phosphate calcique, ou, généralement, par des combinaisons de chaux avec les acides qui ont été énumérés p. 173. Cependant il faut y rechercher avec le plus grand soin la présence de l'acide phosphorique, parce que, ainsi qu'il a été déjà dit p. 190, cet acide existe très-fréquemment dans des minéraux qui contiennent des combinaisons de fluor. Ainsi donc, après avoir décomposé le précipité par l'acide sulfurique, dans un creuset en platine, afin d'acquérir, par la corrosion du verre, la certitude de l'existence du fluor, on traite le résidu par une grande quantité d'eau, celle-ci dissout l'acide sulfurique mis en excès, ainsi que le sulfate calcique qui s'est produit, et laisse le phosphate calcique, qu'on peut alors soumettre à un examen ultérieur.

22° *Chlore.* On a trouvé le chlore, mais toujours en très-petite quantité, dans plusieurs combinaisons siliciques, notamment dans la *sodalite*, l'*eudialite* et la *pyrosmalite*. Pour découvrir la présence d'une combinaison de chlore dans des combinaisons siliciques décomposables par les acides, on les décompose par l'acide nitrique, en ayant soin néanmoins d'éviter, quand il est possible, toute application de chaleur, et l'on ne peut se dispenser de recourir à cette dernière, le mieux est de laisser l'acide nitrique agir sur la poudre du minéral, dans un flacon bouché à l'émeri. Après avoir séparé la liqueur de l'acide silicique par la filtration, on y verse une dissolution de nitrate argentique, qui précipite du chlorure argentique facile à reconnaître. Si ensuite on veut encore aller à la recherche des autres principes constituants, on filtre la liqueur pour la séparer du chlorure argentique, et on y verse de l'acide hydrochlorique pour la débarrasser de l'oxide argentique qui aurait pu y être mis en excès, après quoi on procède de la manière ordinaire. Les trois minéraux dont les noms ont été cités précédemment sont décomposables par l'acide nitrique, cependant la pyrosmalite n'est décomposée par cet acide qu'assez difficilement, et à l'aide d'une légère chaleur.

Si la combinaison silicique résistait à l'action des acides, il faudrait la faire rougir avec du carbonate alcalin. La masse rougie serait ensuite traitée par l'eau, qui, indépendamment du carbonate alcalin en excès, dissoudrait aussi du chlorure potassique ou du chlorure sodique, on sursaturerait la dissolution alcaline avec de l'acide nitrique, puis on verserait dans la liqueur une dissolution de nitrate argentique, qui précipiterait du chlorure argentique.

La présence du chlore, dans des combinaisons siliciques, peut bien être constatée à l'aide du chalumeau, en agissant comme il a été dit p. 109, mais il ne faut cependant jamais négliger l'analyse par la voie humide : car elle seule, en pareil cas, peut conduire à un résultat certain.

23° *Soufre.* Il existe, dans quelques combinaisons siliciques, à l'état, soit de sulfure métallique, soit de sulfate. On le trouve sous la première forme dans l'*helvine*, qui le contient à l'état de sulfure de manganèse, et l'on peut alors constater fort aisément sa présence par le dégagement de gaz sulfide hydrique qui a lieu lorsqu'on opère la décomposition au moyen de l'acide hydrochlorique. Une partie au moins du soufre paraît être aussi à l'état de sulfure métallique dans l'*haüyne*, le *nosean* et le *lasulite*, car ces minéraux exhalent, quand on les décompose par l'acide hydrochlorique, une odeur de gaz sulfide hydrique, qui est cependant très faible pendant la décomposition du nosean.

Si du soufre se trouvait à l'état de sulfure dans une combinaison silicique qui ne pût pas être décomposée par l'acide hydrochlorique avec dégagement de gaz sulfide hydrique, on ne parviendrait à constater sa présence qu'au moyen de la formation d'acide sulfurique, qui aurait lieu en traitant la combinaison par l'acide nitrique.

Le soufre s'offre à l'état d'acide sulfurique dans quelques combinaisons siliciques. L'haüyne, le nosean et le lasulite contiennent non-seulement du sulfure métallique, mais encore de l'acide sulfurique, car après avoir décomposé ces minéraux au moyen de l'acide hydrochlorique, et filtré la liqueur pour la séparer de l'acide silicique, si l'on verse dans cette dernière une

dissolution de chlorure barytique, on obtient un précipité de sulfate barytique. Cependant il est nécessaire de bien laver l'acide silicique, parce que ces minéraux contiennent de la chaux qui, après la décomposition par l'acide hydrochlorique, forme du sulfate calcique lequel est fort peu soluble dans l'eau.

S'il se trouvait de l'acide sulfurique dans des combinaisons siliciques indécomposables par les acides, il faudrait réduire la combinaison en une poudre très-fine, rougir cette poudre avec du carbonate potassique ou sodique, et traiter la masse rougie par l'eau : la dissolution contiendrait, avec le carbonate alcalin mis en excès, du sulfate alcalin, il serait facile d'y constater la présence de l'acide sulfurique, en y versant une dissolution de chlorure barytique, après l'avoir sursaturée avec de l'acide hydrochlorique.

Dans les combinaisons siliciques qui contiennent du soufre ou de l'acide sulfurique, mais ne renferment pas en même temps d'oxides métalliques proprement dits, ou du moins n'en renferment que de très-petites quantités, la présence du soufre peut être reconnue au chalumeau, en exposant, sur du charbon, le minéral, mêlé avec de la soude, à l'action de la flamme intérieure. On obtient ainsi un globule souvent trouble, qui devient rouge en se refroidissant (p. 59). Ce procédé ne réussit cependant pas quand on opère sur de l'helvine, à cause de la grande quantité de manganèse qu'elle contient. Mais la présence du soufre peut toujours être reconnue au chalumeau dans ces combinaisons, en les traitant sur du charbon avec un excès de soude, projetant la masse rougie sur une feuille d'argent, et l'humectant un peu, car alors l'argent se colore en brun ou en noir.

2. *De l'analyse des eaux minérales.*

Les sels qui ont été trouvés jusqu'à présent dans les eaux minérales contiennent les bases et acides suivans : *bases*, *potasse*, *soude*, *lithine*, *ammoniaque*, *strontiane*, *chaux*, *magnésie*, *alumine*, *oxide manganeux*, *oxide ferreux*, *oxide zincique* et *oxide cuivrique*. *acides*, *acide sulfurique*, *acide sulfureux*, *acide nitrique*, *acide carbonique*, *acide borique*, *acide phosphorique*, *acide silicique*, et en outre, *chlore*, *fluor*, *brome*, *iode* et *soufre*, unis à un métal des bases qui viennent d'être désignées.

Ces principes constituans ne se trouvent néanmoins pas tous dans une même eau minérale, et quelques-uns d'entre eux y existent en quantité si extraordinairement petite qu'on peut ne pas les apercevoir dans une analyse qualitative alors surtout que celle-ci se fait sous un point de vue médicinal. Il est toujours utile, dans l'analyse qualitative des eaux minérales, d'aller au moyen des réactifs à la recherche des matières qui s'y trouvent en plus grande quantité et de déterminer ensuite les petites portions des principes constituans qui s'y rencontrent plus rarement et qu'on ne regarde pas comme dépourvus d'importance sous le rapport médicinal.

Lorsqu'on se propose de faire non-seulement l'analyse qualitative, mais encore l'analyse quantitative de l'eau minérale, on peut au moyen de celle-ci déterminer beaucoup de substances qui n'existent qu'en très-petites quantités, qui ne laissent pas d'être importantes sous le point de vue médicinal, et dont l'investigation accroîtrait inutilement les difficultés de l'analyse qualitative.

La recherche des principaux principes constituans d'une eau minérale n'offre point de difficultés, on peut la faire en très-peu de temps.

On prend presque toujours une nouvelle quantité d'eau pour l'essai de chaque principe constituant, et on trouve ceux-ci de la manière suivante :

Recherche des acides.

1) On ajoute à l'eau une petite quantité (quelques gouttes) de teinture bleue de tournesol fraîchement préparée. Si la couleur bleue passe au rougeâtre, cela indique ordinairement la présence d'*acide carbonique* libre. On s'en assure d'une manière plus positive en ajoutant la même quantité de teinture bleue de tournesol à une partie de l'eau minérale qu'on a fait bouillir auparavant pendant long temps. Si dans le premier essai la teinture a été rougie par l'acide carbonique, elle n'éprouvera pas ce changement de la part de l'eau qu'on a fait bouillir.

On découvre encore l'acide carbonique libre en ajoutant à une portion de l'eau minérale de l'eau de chaux en petite quantité. S'il en résulte un précipité qui disparaisse au moyen de l'addition d'une plus grande quantité d'eau minérale, cela prouve qu'il existe de l'acide carbonique libre ou du bicarbonate alcalin. Si de la magnésie et de la chaux existent à l'état de carbonate double sans acide carbonique libre, le précipité développé par l'eau de chaux ne disparaît point par l'addition d'une quantité considérable d'eau minérale.

Une eau minérale qui contient beaucoup d'acide carbonique libre fait effervescence par l'agitation ou par une caléfaction même très-légère.

2) A une autre portion de l'eau on ajoute une dissolution de chlorure barytique et quelques gouttes d'acide hydrochlorique libre. Si l'eau minérale contient un *sulfate*, cette addition fait naître un précipité de sulfate barytique.

3) A une portion de l'eau on ajoute une dissolution de nitrate argentique aiguisée d'un peu d'acide nitrique. Un précipité ou un trouble blanc atteste la présence d'un *chlorure*.

Lorsqu'une eau minérale contient un *sulfure* soluble (un sulfure métallique alcalin), une

dissolution de nitrate argentique y développe un précipité ou une couleur brune ou même noire. Pour ne pas laisser inaperçue l'existence d'un chlorure en présence du sulfure, on ajoute à une partie de l'eau une dissolution de sulfate cuivrique, qui précipite le soufre du sulfure à l'état de sulfure cuivrique lequel se dépose bien après quelque temps et se laisse filtrer, fût-il même en très-petite quantité. A la liqueur filtrée on ajoute un peu d'acide nitrique et une dissolution de nitrate argentique pour se convaincre de l'existence d'un chlorure par l'apparition d'un précipité de chlorure argentique.

4. Lorsqu'on se livre à l'analyse d'une eau de source située dans une grande ville, il faut évaporer une partie de l'eau et aller à la recherche de nitrates dans le résidu, soit en mêlant la masse desséchée avec du charbon en poudre, soit en appliquant les méthodes qui ont été exposées, p. 65, pour reconnaître les nitrates.

S'il se forme un précipité pendant l'évaporation de l'eau, on peut le séparer avant que l'eau soit complétement évaporée. Il ne contient point de nitrates.

5) Si l'on présume que la vertu d'une eau minérale est due en partie à la présence de petites quantités d'un *iodure*, il faut consacrer une quantité particulière d'eau à la recherche de ce corps. Comme il ne s'y trouve qu'en quantité extrêmement petite, lorsqu'il existe réellement dans l'eau minérale, la meilleure manière de s'y prendre pour constater sa présence est la suivante. On évapore une portion de l'eau minérale à une douce chaleur jusqu'à siccité, sans échauffer fortement le résidu sec. Si pendant l'évaporation il se forme un précipité insoluble, on le sépare par la filtration, et l'on évapore la liqueur filtrée jusqu'à siccité.

On met ensuite la masse sèche dans un flacon susceptible d'être clos avec un bouchon de verre, et l'on verse dessus de l'acide sulfurique concentré qu'on a étendu d'une égale quantité d'eau, en ayant soin de ne point en laisser couler le long du goulot. Le flacon doit être assez grand pour que l'effervescence qui résulte de là ne puisse soulever la masse que jusqu'à la moitié à peu près de sa hauteur. On fixe ensuite, entre le bouchon et le col du flacon, un papier humide, fortement saupoudré d'amidon en poudre, et assez long pour pendre jusqu'à la surface de la masse décomposée par l'acide sulfurique, sans cependant pouvoir être touché par elle, lorsque l'acide qu'on verse dessus la fait boursoufler. Pour peu qu'il existe la moindre trace d'une combinaison d'iode, on voit l'amidon prendre une couleur bleue ou violette.

Si, au lieu d'acide sulfurique, on prenait de l'acide nitrique pour sursaturer la masse sèche, il pourrait arriver, lorsque la combinaison d'iode existante dans l'eau minérale est en quantité extrêmement faible, qu'il se dégageât du chlorure d'iode, parceque la masse sèche contient toujours des combinaisons de chlore ; dans ce cas l'amidon ne serait point coloré en bleu.

S'il y a beaucoup de carbonates dans la masse sèche, il faut commencer par les décomposer à l'aide d'un acide, et de préférence avec de l'acide acétique, après quoi on évapore de nouveau la dissolution jusqu'à siccité, ou bien on ajoute à l'eau une dissolution de chlorure ou d'acétate calcique, afin de précipiter l'acide carbonique à l'état de carbonate calcique, puis on évapore la liqueur filtrée jusqu'à siccité, et on traite la masse sèche de la manière qui vient d'être décrite.

6) Une portion de l'eau minérale sert à chercher le *brome*, que les chimistes modernes ont trouvé dans un très-grand nombre de ces eaux et en particulier dans les eaux salées. La manière ordinaire de constater la présence du brome est celle qu'a fait connaître l'auteur même de la découverte de ce corps. On procède de la manière suivante. On concentre l'eau minérale par l'évaporation, puis on la verse dans une bouteille susceptible d'être bouchée. On la fait ensuite traverser par un courant de chlore gazeux, ou bien on y ajoute de l'eau de chlore, qui lui donne une couleur jaune rougeâtre, lorsque la quantité de brome qu'elle contient n'est pas trop peu considérable. On verse alors une couche d'éther à la surface de la liqueur, et on secoue la bouteille, afin que les liquides se mêlent, puis on la laisse reposer, pour favoriser la séparation de ceux-ci. Au bout de quelque temps on sépare l'éther coloré par le brome du liquide décoloré, et on l'agite avec une certaine quantité d'une dissolution concentrée de potasse. L'éther perd par là son odeur, et il se produit une quantité proportionnelle de bromure et de bromate potassiques. Après avoir fait rougir ces sels, on y peut constater la présence du brome par les moyens qui ont été indiqués p. 110.

Recherche des bases.

1) On ajoute à l'eau minérale une dissolution d'oxalate potassique ou ammonique, ce qui donne un précipité d'oxalate calcique, s'il existe de la *chaux*. Lorsqu'il n'y a que de petites quantités de chaux dans l'eau minérale, le précipité ne se forme qu'au bout d'un laps de temps assez long.

Pour s'assurer si la liqueur séparée par la filtration de l'oxalate calcique précipité contient de la *magnésie*, on doit y ajouter une dissolution de phosphate sodique, dans laquelle on a versé un peu d'ammoniaque. Le précipité qui se forme lentement décèle cette base d'une manière encore plus certaine, si l'on a ajouté un peu de chlorure ammonique à l'eau minérale avant de l'éprouver au moyen de l'oxalate alcalin.

Si l'eau minérale contenait de la *lithine*, l'addition d'une dissolution de phosphate sodique pourrait donner lieu à un précipité, lors même

qu'il n'y aurait pas de magnésie. Cependant on distingue ce précipité du phosphate ammoniaco-magnésique à l'aide des moyens qui ont été indiqués p. 6. D'ailleurs la lithine s'est jusqu'à ce jour présentée en si faible quantité dans les eaux minérales, que, la plupart du temps, le précipité produit par le phosphate sodique est dû à de la magnésie. Cependant plus tard encore la présence de la lithine se constate au moyen d'une expérience particulière.

2) Il est important de *déterminer* jusqu'à la moindre trace de *fer* dans l'eau minérale, puisque c'est de lui qu'en dépend souvent la vertu médicinale. On découvre déjà un contenu assez considérable en fer en ajoutant à l'eau du sulfhydrate ammonique qui précipite du sulfure ferrique noir. Le mieux est d'ajouter ce réactif à l'eau minérale dans un flacon de verre blanc qui puisse être bouché et où le sulfure ferrique puisse bien se déposer. On décante la liqueur, et on filtre le sulfure ferrique pour l'examiner au chalumeau parce que dans certains cas il pourrait contenir encore d'autres matières, voire, quoique rarement, d'autres sulfures métalliques, comme du *sulfure manganique*, et même aussi du *sulfure zincique* et du *sulfure cuivrique*.

Lorsque la quantité de fer contenue dans l'eau est extrêmement peu considérable, le sulfhydrate ammonique ne détermine pas de précipité noir dans cette eau, en pareil cas, on voit seulement apparaître d'abord une coloration verte de la liqueur, qui cependant, au bout d'un assez long espace de temps, surtout lorsqu'on a laissé la bouteille bouchée dans un endroit médiocrement échauffé, donne des traces d'un précipité noir, qu'on peut recueillir sur un filtre et essayer au chalumeau pour voir s'il s'y trouve du fer.

Des traces d'oxide ferreux trop faibles pour être sensiblement précipitées par le sulfhydrate ammonique, se reconnaissent encore à l'aide de quelques gouttes de teinture de noix de galle qu'on instille dans l'eau, mais il faut pour cela que cette dernière, si elle contient du carbonate ferreux, vienne d'être récemment puisée à la source. Cette condition remplie, la teinture de noix de galle fait naître une couleur violette, sinon de suite, du moins au bout de quelque temps. Si cette teinte n'augmente pas dans l'espace de quelques heures, la quantité de fer tenue en dissolution par l'eau était extrêmement faible. Une couleur violette foncée ou noire, qui se manifeste avec promptitude, dénote la présence d'une grande quantité d'oxide ferreux.

Lorsque des eaux minérales ferrifères ne contiennent pas de bicarbonate calcique, on ne peut pas, suivant *Phillips*, y découvrir un très-faible contenu en fer au moyen de la teinture de noix de galle. Mais alors on atteint ce but en ajoutant à une telle eau un peu de carbonate calcique dissous dans de l'eau chargée d'acide carbonique. Des eaux minérales contenant beaucoup de carbonate alcalin peuvent prendre une couleur verdâtre au moyen de la teinture de noix de galle quand même elles sont exemptes de fer.

Le plus souvent le fer se trouve à l'état de carbonate ferreux dans les eaux minérales. Voilà pourquoi l'on peut aussi très bien y découvrir de légères traces de fer par une dissolution de cyanure ferrico-potassique (p. 23) qui développe un précipité bleu. Si l'eau était alcaline il faudrait la saturer préalablement pour que ce phénomène ait lieu.

Lorsque l'eau a été concentrée par l'évaporation, avant d'être précipitée par le sulfhydrate ammonique, l'oxide ferreux s'est trouvé par là converti en oxide ferrique, et s'il n'était combiné qu'avec de l'acide carbonique, il s'est séparé à l'état d'hydrate ferrique. On découvre ensuite la présence du fer dans les matières qui sont devenues insolubles par le fait de l'évaporation. Quand l'eau minérale contient du sulfate ou du chlorure ferreux, il ne se sépare qu'une petite quantité d'hydrate ferrique pendant qu'on l'évapore.

3) On verse de l'ammoniaque dans une portion de l'eau. Ce réactif précipite principalement du *carbonate calcique*, si la base de ce sel était contenue sous forme de bicarbonate dans l'eau minérale. Il peut se précipiter en même temps d'autres principes constituans, qui peuvent s'y trouver en très-petites quantités, notamment de l'*alumine*, de la *strontiane* et de *la chaux* unie à de l'*acide phosphorique*, et aussi du *fluorure calcique*, etc. Le contenu en fer se précipite également par ce moyen à l'état d'oxide ferrique. Il se précipite même aussi des substances organiques, si l'eau minérale, décomposée par l'ammoniaque, est abandonnée au repos pendant quelque temps, ce qui fait jaunir le précipité primitivement blanc.

La magnésie n'est pas précipitée par l'ammoniaque, lorsque avant d'ajouter ce réactif on a versé un peu d'acide hydrochlorique dans l'eau minérale.

La plupart de ces matières se précipitent aussi sans l'emploi de l'ammoniaque, si on fait bouillir pendant long-temps l'eau minérale, ou si on la concentre par l'évaporation à l'air.

4) On consacre une certaine quantité de l'eau minérale à la recherche des *alcalis fixes*. En l'absence de la magnésie cette recherche ne présente pas beaucoup de difficultés. S'il y a une grande quantité d'oxide ferreux dans l'eau minérale, et qu'on opère sur une portion de cette eau qui n'ait point été concentrée par l'évaporation, on y verse une dissolution aqueuse de chlore, puis on fait chauffer le tout, afin de convertir l'oxide ferreux en oxide ferrique, ce qui n'est pas nécessaire quand on emploie de l'eau concentrée par l'évaporation. Ensuite, au moyen d'une dissolution de carbonate ammoniacal, on précipite l'alumine, l'oxide ferrique et la chaux, s'il s'en trouve, puis on filtre la li-

queur, on l'évapore jusqu'à siccité, et l'on fait rougir le résidu. On obtient ainsi les alcalis combinés avec des acides. L'alcali que se rencontre ordinairement dans les eaux minérales est la soude, cependant on y a trouvé aussi de la potasse et de la lithine. On reconnaît la présence de la *potasse* et de la *soude*, soit que le résidu rougi ne contienne qu'un seul de ces alcalis, soit que tous deux y existent ensemble, à l'aide de moyens qui ont été indiqués p. 167. La présence de la magnésie rend cette recherche plus difficile : on procède alors comme il a été dit p. 167. S'il existe aussi de la *lithine*, qu'il y ait ou non de la magnésie en même temps qu'elle, on suit la marche qui a été tracée p. 177 jusqu'à la p. 178.

8. Une nouvelle quantité d'eau minérale est consacrée à la recherche de l'ammoniaque. On évapore soigneusement le liquide à une très-douce chaleur, et presque jusqu'à siccité, puis on mêle la masse restante avec de la potasse, afin de constater la présence de l'ammoniaque, soit par le sens de l'odorat, soit à l'aide d'une baguette en verre qu'on a trempée dans l'acide hydrochlorique.

Cependant, si la quantité d'ammoniaque était extrêmement faible dans l'eau minérale, il serait plus sûr de recourir à la méthode suivante. On prend une quantité assez considérable d'eau minérale, qui peut avoir été préalablement concentrée par l'évaporation, et on y verse un excès de carbonate potassique ou sodique, aussitôt que l'effervescence due à un dégagement de gaz carbonique qui se manifeste lorsque l'eau était un peu acide ou contenait des sels aluminiques, magnésiques, ferreux, etc., a cessé, on introduit le tout dans une cornue, et on le distille dans un récipient contenant un peu d'acide hydrochlorique. On peut changer le récipient lorsque la moitié de la liqueur, ou un peu plus, a passé. Le produit de la distillation est alors évaporé jusqu'à siccité, à une très-douce chaleur, et, de cette manière, après que l'acide hydrochlorique en excès s'est dissipé, on obtient du chlorure ammonique, qui se sublime sans laisser de résidu, et dans lequel on peut constater la présence de l'ammoniaque par les moyens ordinaires.

Presque toutes les eaux minérales contiennent de l'*acide silicique*, qu'on n'a presque jamais besoin de séparer dans l'analyse qualitative. Il n'est pas moins superflu, dans l'analyse qualitative, de se convaincre de la présence de très-légères traces d'autres substances qui s'y trouvent plus rarement.

L'acide sulfureux, l'acide borique et d'autres acides forment quelquefois un principe constituant essentiel de quelques eaux, qui ne se rencontrent que dans certaines contrées.

Indépendamment de l'acide carbonique, du sulfide hydrique et de l'acide sulfureux, les eaux minérales tiennent souvent encore en dissolution d'autres substances gazeuses, savoir du gaz oxigène et du gaz nitrogène. Cependant ces deux gaz y sont, la plupart du temps, en moindre quantité que dans les eaux de source ordinaires. Tous deux peuvent, par une ébullition prolongée, être expulsés des eaux minérales, et recueillis et analysés.

Outre les principes constituans qui viennent d'être passés en revue, les eaux minérales contiennent très-fréquemment encore des matières organiques, qui sont cause qu'elles donnent par se colorer en jaune lorsqu'on les évapore, et que les sels qu'elles laissent deviennent noirâtres par l'action de la chaleur.

XII. De la marche à suivre pour l'analyse des gaz.

On exécute l'analyse qualitative d'un mélange gazeux, soit en isolant les uns des autres tous les gaz que ce mélange contient, soit en séparant ensemble plusieurs de ceux qui le constituent. Pour arriver à ce but, on emploie différens réactifs qui ne produisent des corps liquides ou solides qu'en se combinant avec certaines espèces de gaz, tandis qu'ils n'exercent aucune action sur les autres. Comme on a souvent recours à la même méthode pour l'analyse quantitative des mélanges gazeux, dont il sera parlé au long dans la seconde Partie de cet ouvrage, j'insisterai moins sur la marche à suivre dans les analyses qualitatives des gaz, que je ne l'ai fait en décrivant les analyses qualitatives d'autres substances.

Les expériences qu'on est obligé de faire pour l'analyse qualitative d'un mélange gazeux, s'exécutent la plupart du temps dans des tubes de verre qui sont scellés à l'une de leurs extrémités, et qui ont autant de largeur, mais une fois autant de longueur à peu près que les verres dont on se sert dans les analyses qualitatives par la voie humide, et dont la fig. 8, pl. I, donne la figure réduite. Le diamètre de ces tubes doit cependant n'être pas trop considérable, afin qu'on puisse en boucher l'extrémité béante avec le pouce, lorsqu'il s'agit de secouer le gaz avec des dissolvans liquides.

Le mélange gazeux qu'on se propose d'examiner est conservé, sur du mercure, dans une grande cloche, d'où l'on en fait passer dans les éprouvettes les petites quantités nécessaires à chaque expérience. Pour que de l'air ne puisse pas se mêler avec le gaz pendant qu'on le transvase ainsi, on emplit l'éprouvette de mercure, et on la place à côté de la cloche, l'ouverture en bas, dans une cuve à mercure. Cette cuve doit avoir assez de capacité pour que la cloche puisse y être couchée dans le sens de sa longueur et cependant demeurer couverte par le mercure. On penche alors la cloche, en la rapprochant de la situation horizontale, jusqu'à ce que le gaz en sorte, et l'on dispose l'éprouvette remplie de mercure de telle manière que les bulles de ce gaz puissent y monter.

Souvent on est obligé, surtout en voyage, de substituer l'eau au mercure, pour recevoir les gaz; les résultats n'en sont pas moins suffisamment exacts dans la plupart des analyses qualitatives, mais il n'en est plus de même quand il s'agit d'analyses quantitatives. Cependant si le mélange gazeux contenait des gaz susceptibles de se dissoudre dans l'eau avec une facilité extrême, on ne pourrait se dispenser alors d'employer la cuve à mercure, même pour de simples analyses qualitatives.

Les gaz qui peuvent se présenter dans des analyses qualitatives sont les suivants : *Gaz oxygène*, *gaz hydrogène*, *gaz carbure dihydrique*, *gaz carbure tétrahydrique*, *gaz phosphure hydrique*, *gaz arséniure trihydrique*, *gaz oxide carbonique*, *gaz oxide nitrique*, *gaz oxide nitreux*, *gaz nitrogène*, *gaz chloride hydrique*, *gaz bromide hydrique*, *gaz iodide hydrique*, *gaz fluoride silicique*, *gaz fluoride borique*, *gaz cyanide hydrique*, *gaz ammoniaque*, *gaz acide carbonique*, *gaz acide sulfureux*, *gaz chlore*, *gaz cyanogène*, *gaz sulfide hydrique*, *gaz sélénide hydrique* et *gaz telluride hydrique*.

Il est assez facile de reconnaître la nature d'un gaz, quand il ne se trouve pas mêlé avec d'autres. On commence l'examen du mélange gazeux par l'agiter avec une dissolution concentrée de potasse, qui absorbe aisément certains gaz, tandis que d'autres ne sont point absorbés par elle d'une manière appréciable.

A cette dernière catégorie appartiennent le *gaz oxygène*, le *gaz hydrogène*, le *gaz carbure dihydrique*, le *gaz carbure tétrahydrique*, le *gaz phosphure trihydrique*, le *gaz arséniure trihydrique*, le *gaz oxide carbonique*, le *gaz oxide nitrique*, le *gaz oxide nitreux*, et le *gaz nitrogène*. Ces gaz se reconnaissent ensuite à quelques-unes des plus importantes propriétés par lesquelles chacun d'eux est distingué des autres.

Le gaz consiste en *gaz oxygène* lorsqu'il ne prend pas feu à l'approche d'un corps enflammé, mais entretient avec beaucoup de vivacité la combustion des corps qui brûlent, qu'une allumette simplement en ignition s'allume à l'instant même où on l'y plonge, et que des vapeurs rutilantes se forment aussitôt qu'on le mêle avec du gaz oxide nitrique incolore.

Si le gaz est de l'*hydrogène*, il brûle avec une faible flamme bleuâtre, après qu'on y a mis le feu, il n'a point d'odeur, ou du moins n'en exhale qu'une très-légère, mais dont il est toujours redevable à des mélanges étrangers; quand on l'a mêlé sur l'eau avec un égal volume de chlore gazeux, l'eau de chaux l'absorbe peu à peu à la lumière du jour, sans se troubler, ni devenir laiteuse; si on l'agite avec une dissolution de nitrate argentique, il n'est point absorbé, et ne produit pas de précipité noir dans cette liqueur.

Le gaz est-il du *carbure dihydrique*, il brûle avec une flamme très-brillante lorsqu'on y met le feu, et, après avoir été mêlé sur l'eau avec du chlore gazeux, il est absorbé, tandis qu'on voit apparaître de petites gouttes d'huile, et que l'eau acquiert une odeur éthérée, mais que l'eau de chaux ajoutée en excès ne se trouble point. Il n'est pas non plus absorbé par une dissolution de nitrate argentique.

Si le gaz est du *carbure tétrahydrique*, il brûle avec une faible flamme bleue, après qu'on y a mis le feu; lorsqu'on le mêle sur l'eau avec du chlore gazeux, il se décompose, non pas, il est vrai, dans l'obscurité, mais bien à la lumière, et l'eau de chaux qu'on ajoute ensuite en excès, l'absorbe en se troublant; une dissolution de nitrate argentique ne l'absorbe pas, et il n'est point absorbé non plus quand on le chauffe avec du potassium sur du mercure.

Le *gaz phosphure hydrique*, qui a été préparé par l'ébullition du phosphore avec de l'eau et une base alcaline énergique, s'enflamme déjà par le simple contact de l'air atmosphérique; préparé par la caléfaction de l'acide phosphoreux hydraté, il ne s'allume pas, il est vrai, par le contact de l'air; mais quand on y met le feu, il brûle, comme le gaz spontanément inflammable, avec une flamme très-brillante, répandant une fumée blanche qui rougit le papier de tournesol humide, caractère propre à le distinguer d'un grand nombre d'autres gaz. Il a en outre une odeur extrêmement désagréable et toute particulière, quand on l'agite avec une dissolution de nitrate argentique, il est absorbé et donne lieu à un précipité noir, qui est de l'argent. Comme le gaz phosphure hydrique spontanément inflammable à l'air contient toujours du gaz hydrogène libre, en quantité tantôt plus et tantôt moins considérable, son absorption par la dissolution de nitrate argentique n'est point complète.

Le *gaz arséniure trihydrique* brûle quand on y met le feu, et produit, lorsqu'on l'enflamme dans une éprouvette renversée, un dépôt brun-noir, dont les moindres parcelles suffisent pour qu'on reconnaisse, en les chauffant, qu'elles sont de l'arsenic. Il diffère encore des autres gaz par son odeur désagréable particulière, et par la propriété qu'il a, quand on l'agite avec une dissolution de nitrate argentique, d'être absorbé, en donnant lieu à un précipité noir, qui est de l'argent.

Le *gaz oxide carbonique*, auquel on met le feu, brûle avec une flamme bleue, il n'a pas d'odeur appréciable, mêlé soit avec une dissolution de nitrate argentique, soit avec du chlore gazeux, sur l'eau, il se comporte de la même manière que le gaz carbure tétrahydrique, dont il ne diffère que parce que du potassium, avec lequel on le chauffe, sur du mercure, l'absorbe.

Le *gaz oxide nitrique* est incolore, cependant, mis en contact avec l'air atmosphérique ou avec du gaz oxygène, il forme des vapeurs rutilantes, ce qui le distingue d'autres gaz. Une dissolution de sulfate ferreux ou d'un autre sel

ferreux l'absorbe, et par là se colore en noir. Nul autre gaz ne partage avec lui cette dernière propriété.

Le gaz *oxide nitreux* n'est point combustible; cependant il enflamme, comme le gaz oxigène, une allumette qui n'est qu'en ignition. On le distingue du gaz oxigène, parce qu'il ne produit pas de vapeurs rutilantes quand on le mêle avec du gaz oxide nitrique. Il n'est point absorbé par une dissolution de nitrate argentique.

Le *gaz nitrogène* n'est point combustible, et ne peut pas non plus entretenir la combustion des corps qui brûlent; il n'a point d'odeur, et il n'éprouve aucune action de la part ni du chlore gazeux, ni de la dissolution de nitrate argentique, ni d'aucun autre réactif, ce qui le distingue des autres gaz.

Les gaz qu'une dissolution de potasse absorbe aisément sont les suivans, gaz *chloride hydrique*, gaz *bromide hydrique*, gaz *iodide hydrique*, gaz *fluoride silicique*, gaz *fluoride borique*, gaz *cyanide hydrique*, *ammoniaque*, gaz *acide carbonique*, gaz *acide sulfureux*, gaz *chlore*, gaz *cyanogène*, gaz *sulfide hydrique*, gaz *sélénide hydrique* et gaz *telluride hydrique*. Ces gaz sont plus faciles à distinguer les uns des autres que ceux dont il vient d'être question. Les sept premiers se dissolvent en très-grande quantité dans une faible proportion d'eau, et ils sont aussi solubles dans cette dernière que dans une dissolution de potasse. Comme les sept derniers, sans être absolument insolubles dans l'eau, n'y sont cependant pas à beaucoup près aussi solubles que les autres, on peut déjà les distinguer par là de ceux-ci. Lorsque les sept premiers se trouvent mêlés avec d'autres gaz, on les reconnaît aisément, après les avoir fait absorber par une petite quantité d'eau, aux propriétés dont jouit la dissolution; mais comme il a été déjà traité fort au long de ces dissolutions dans la première partie de l'ouvrage, je puis me dispenser d'énumérer les caractères par lesquels les gaz qui les produisent diffèrent les uns des autres.

Les sept derniers gaz, qui jouissent d'une moindre solubilité dans l'eau, sont très faciles à reconnaître et à distinguer les uns des autres, quand ils ne se trouvent pas mêlés avec d'autres gaz. Parmi eux, le gaz acide carbonique, le gaz acide sulfureux et le gaz chlore ne brûlent point au contact de l'air atmosphérique, tandis que le gaz cyanogène, le gaz sulfide hydrique, le gaz sélénide hydrique et le gaz telluride hydrique brûlent quand on les enflamme à l'air. Il suffit déjà des moindres parcelles de ces quatre derniers pour les reconnaître également à l'odeur qu'ils exhalent, en particulier le gaz cyanogène et le gaz sulfide hydrique, qui jouissent d'une odeur très prononcée, mais fort différente pour tous deux. Au reste, les propriétés dont il a déjà été parlé p. 130, p. 117, p. 127 et p. 128, sont suffisantes pour faire distinguer sûrement ces quatre gaz l'un de l'autre. Quant aux trois qui ne sont pas combustibles, le gaz chlore et le gaz acide sulfureux diffèrent, par leur odeur forte et spéciale, du gaz acide carbonique, qui est inodore, et qui, agité avec de l'eau de chaux, est absorbé par ce liquide, dans lequel il fait naître un précipité blanc susceptible d'être redissous avec effervescence par presque tous les acides solubles.

—

Comme les divers gaz se reconnaissent sans peine lorsqu'ils sont exempts de gaz étrangers, de même aussi il n'est pas, dans la plupart des cas, très-difficile de les reconnaître quand ils se trouvent mêlés avec d'autres gaz. Cette distinction ne présente des difficultés que dans certains cas dont je parlerai plus loin, et alors il n'est, à proprement parler, possible d'y arriver qu'au moyen d'une analyse quantitative. Un très-grand nombre de gaz ayant la propriété de se décomposer mutuellement, il n'est pas possible que tous ceux qui ont été nommés p. 196, 2e alinéa, existent en même temps dans un mélange gazeux.

Après avoir recueilli sur du mercure le mélange gazeux dont on se propose de faire l'examen, on commence par l'agiter avec une dissolution concentrée de potasse. Si cette dernière n'absorbe rien, le mélange est composé des gaz qui ont été énumérés p. 196, 4e alinéa; au contraire, tout est absorbé, le mélange se compose de ceux qui sont indiqués p. 197; si enfin une partie seulement se trouve absorbée, il entre dans le mélange des gaz de l'une et de l'autre espèces.

Analyse du gaz qui n'est point absorbé par une dissolution de potasse.

On examine d'abord si une partie du gaz qui est resté après le traitement par la dissolution de potasse, brûle ou non, à l'air atmosphérique, lorsqu'on y met le feu. Dans le premier cas, il se compose de gaz combustibles non solubles dans une dissolution de potasse, par conséquent de gaz hydrogène, de gaz carbure hydrique, de gaz phosphure hydrique, de gaz arséniure hydrique, ou de gaz oxide carbonique, ou bien il contient l'un de ces gaz ou quelques-uns d'entre eux au moins en quantité prédominante.

Si ceci n'a pas lieu, mais que le gaz entretienne la combustion d'un corps en ignition qu'on y plonge, il contient du gaz oxigène ou du gaz oxide nitreux.

Si le gaz, quand on y met le feu, produit une détonation plus ou moins forte, il contient, avec du gaz oxigène, un ou quelques-uns de ceux dans la composition desquels entre l'hydrogène, et si ce dernier est du gaz carbure hydrique, la détonation est très-violente et très-dangereuse.

Lorsque le mélange gazeux n'est point combustible à l'air, et qu'il n'entretient pas non plus la combustion des corps en ignition, il se compose, soit en totalité, soit principalement, de gaz nitrogène, ou aussi de gaz oxide nitrique.

Une partie du mélange gazeux qui n'a point été absorbé par la dissolution de potasse, est agitée avec une dissolution de nitrate argentique. Si cette dissolution l'absorbe en totalité ou partiellement, avec formation d'un précipité noir, le gaz absorbé était composé ou des deux gaz phosphures hydriques, ou de gaz arséniure tri-hydrique, il est facile, d'après ce qui a été dit précédemment (p. 190) sur ce sujet, de reconnaître quel est celui de ces trois gaz qui se trouve contenu dans le mélange. En pareil cas, la portion non absorbée par la dissolution argentique ne consiste ordinairement qu'en gaz hydrogène.

Si le mélange est inflammable au contact de l'air atmosphérique, et que la dissolution de nitrate argentique ne l'absorbe point, on y ajoute du gaz chlore, tandis qu'on le tient sur l'eau. Quand il contient du gaz carbure dihydrique, celui-ci se reconnaît alors facilement aux gouttes d'huile qui apparaissent et à l'odeur éthérée que prend l'eau qui emprisonne le gaz. Si le gaz mêlé avec du chlore gazeux, après être resté exposé à la lumière, est absorbé par un excès d'eau de chaux, dans laquelle il fait naître un trouble laiteux, il peut contenir, ou du gaz carbure tétrahydrique, ou du gaz oxide carbonique. On a de la peine, dans des analyses qualitatives, à déterminer lequel de ces deux gaz il contient, ou s'il les renferme tous les deux à la fois, le seul moyen d'y parvenir consiste à chauffer le mélange gazeux sec sur du mercure, après y avoir introduit un morceau de potassium, le gaz oxide carbonique se trouve ainsi absorbé, tandis que le gaz carbure hydrique n'éprouve aucun changement (p. 196). Lorsque, indépendamment de ce gaz, il existe encore du gaz hydrogène libre, on ne peut point en constater la présence dans les analyses qualitatives.

Si le gaz susceptible de brûler à l'air se trouve bien absorbé, au bout d'un laps de temps plus ou moins long, quand on l'a mêlé sur l'eau avec du chlore gazeux, mais qu'il ne se produise pas de précipité blanc dans l'eau de chaux qu'on ajoute en excès, ce gaz n'est autre chose que de l'hydrogène.

Lorsque le mélange ne brûle point au contact de l'air, mais détone quand on l'enflamme, on y fait passer du gaz oxide nitrique. Si par là il se produit des vapeurs rutilantes, et qu'une absorption ait lieu sur l'eau, c'est un signe de la présence du *gaz oxigène*. Celle du gaz *oxide nitrique* se reconnaît de même aisément, en introduisant du gaz oxigène ou de l'air atmosphérique dans le mélange. Cependant le gaz oxide nitrique peut encore être reconnu à son absorption par une dissolution ferreuse et à la couleur noire qu'il communique à cette dernière.

S'il reste quelque chose après que le mélange gazeux a été successivement traité par la dissolution de nitrate argentique, par le chlore gazeux, puis par le gaz oxigène ou par le gaz oxide nitrique, ce ne peut être que du gaz *oxide nitreux* ou du gaz *nitrogène*. Dans le premier cas, le gaz entretient la combustion, et dans le second, il ne l'entretient pas. Cependant si les deux gaz existent mêlés ensemble, on peut les séparer l'un de l'autre et les reconnaître, en ajoutant au mélange le quart environ de son volume d'alcool, et agitant le tout pendant longtemps, le gaz oxide nitreux seul est absorbé, et le gaz nitrogène reste.

Analyse du gaz absorbé par la dissolution de potasse.

L'analyse qualitative de la dissolution de ces gaz, dont l'énumération a été donnée pag. 197, pourrait à la rigueur être faite de la manière indiquée aux chapitres septième et dixième de cette seconde Division, car, à l'exception de l'ammoniaque, les dissolutions de ces gaz dans l'eau produisent, avec la potasse, des combinaisons dont les parties constituantes acides peuvent être trouvées d'après les méthodes qui ont été décrites dans ces deux chapitres. Cependant il y a quelques cas où l'on parvient plus aisément à reconnaître certains gaz dans le mélange gazeux lui-même en le traitant par divers réactifs.

Si, avant de mettre le mélange gazeux en contact avec la dissolution de potasse, on le traite par une très-petite quantité d'eau, celle-ci dissout particulièrement certains gaz en grande proportion, tandis que d'autres, énumérés, p. 197, ne sont dissous par elle qu'en quantité moins considérable.

Après donc avoir traité le mélange gazeux par très-peu d'eau, on prend une partie du gaz qui n'a point été absorbé, et on l'agite avec de l'eau de chaux, qui l'absorbe en totalité. Si cette eau de chaux devient trouble et laiteuse, c'est une preuve de la présence de l'*acide carbonique*, qu'en général on reconnaît aisément à ce caractère, lorsqu'il se trouve mêlé avec d'autres gaz, y en eût-il même parmi ceux-ci qui ne fussent point absorbés par une dissolution de potasse.

On agite une portion du gaz avec une dissolution d'acétate plombique. Si celle-ci est précipitée en noir, et que le gaz soit absorbé en totalité ou en partie, on conclut de là qu'il existe du gaz *sulfide hydrique*, dont au reste la moindre quantité se décèle déjà par l'odeur qu'il exhale, et dont une quantité plus considérable peut se reconnaître aussi à la propriété dont jouit ce gaz de brûler au contact de l'air en donnant une flamme bleue et répandant l'odeur de l'acide sulfureux. Les gaz *sélénide hydrique* et *telluride hydrique* se comportent de même, mais ne partagent pas avec lui cette dernière propriété.

Quand le gaz détruit la couleur de la teinture de tournesol bleue, et en fait prendre une jaune à la liqueur, de même que quand il est absorbé en totalité ou en partie par le mercure, il contient du gaz *chlore*.

Si le gaz a l'odeur connue du soufre qui brûle, s'il est absorbé par le suroxide plombeux ou par le suroxide plombique, de même que par le borax, c'est du *gaz acide sulfureux*.

Pour reconnaître si le mélange contient du *gaz cyanogène*, on le fait absorber par une dissolution de potasse, et l'on ajoute ensuite à cette dissolution une dissolution de sulfate ferreux contenant en même temps une petite quantité d'oxide ferrique, puis l'on y verse encore un peu d'acide sulfurique étendu ou d'acide hydrochlorique, de manière à la rendre acide. S'il se produit alors un précipité bleu, le mélange contient du gaz cyanogène. Il est bon, avant de faire ces expériences, d'introduire dans le gaz de l'oxide mercurique rouge, destiné, s'il s'y trouvait des vapeurs de cyanide hydrique, à les absorber, parce que cette dernière substance pourrait donner lieu dans la suite à des phénomènes ayant de l'analogie avec ceux qui sont produits par le gaz cyanogène. Le gaz cyanogène n'est point absorbé par l'oxide mercurique.

Les gaz solubles en grande proportion dans une petite quantité d'eau, qui ont été énumérés pag. 197, sont faciles à reconnaître, même lorsqu'ils se trouvent mêlés avec beaucoup d'autres.

Quand, au moment de son absorption par l'eau, le gaz dépose des flocons gélatineux qu'il est facile de reconnaître pour de l'acide silicique, on conclut de là qu'il contient du *gaz fluoride silicique*.

Si l'on mêle la dissolution du gaz dans une petite quantité d'eau avec de l'alcool, et qu'après avoir mis le feu à ce dernier, on le voie brûler en donnant une flamme verte, c'est une preuve que le gaz contient du *fluoride borique*.

Si la dissolution du gaz dans une petite quantité d'eau, ou mieux encore sa dissolution dans une dissolution de potasse, qu'on mêle avec de l'acide nitrique et une dissolution d'amidon, colore cette dernière en bleu, ce phénomène annonce la présence du *gaz iodide hydrique*, qui, du reste, est décomposé par le mercure, et que sa grande solubilité dans l'eau ne permet pas de recueillir sur ce liquide.

Si on ajoute au gaz, ou à sa dissolution dans l'eau, du chlore gazeux ou une dissolution aqueuse de chlore, qu'il se produise ainsi une coloration en brun, et qu'ensuite la dissolution se décolore quand on l'agite avec de l'éther, qui s'empare de sa couleur, c'est là un indice certain de la présence du *gaz bromide hydrique*.

Si la dissolution du gaz dans l'eau est précipitée en blanc par une dissolution de nitrate argentique, que le précipité soit insoluble dans l'acide nitrique étendu, mais soluble dans l'ammoniaque, et qu'en outre on se soit convaincu de l'absence du gaz bromide hydrique, le gaz contient du *chloride hydrique*, dont l'existence est difficile à constater en présence du bromide hydrique : il faudrait alors procéder avec la dissolution aqueuse du gaz ainsi qu'il a été dit p. 190.

Si la dissolution du gaz dans une dissolution de potasse se comporte de même que celle du gaz cyanogène dans ce réactif, mais que cependant le gaz soit absorbé en totalité ou en partie par l'oxide mercurique rouge, on peut être assuré qu'il contenait du gaz *cyanide hydrique*.

Enfin, s'il se forme des nuages blancs dans le gaz lorsqu'on y introduit soit de l'acide hydrochlorique liquide concentré, soit du gaz chloride hydrique, et que ce phénomène soit accompagné d'une condensation, le gaz contient de l'ammoniaque, qui, d'ailleurs, ne saurait coexister avec les gaz acides, et dont il suffit déjà d'une petite quantité pour la reconnaître à son odeur particulière.

XIII. DE LA MARCHE A SUIVRE DANS LES ESSAIS PAR LE CHALUMEAU.

Comme je l'ai déjà fait remarquer plusieurs fois, on ne saurait se passer du chalumeau, dans les analyses qualitatives, celles surtout qui s'appliquent à des substances très-composées, parce qu'avec son secours on parvient, d'une manière plus facile et plus sûre qu'il n'est possible de le faire par la voie humide, à reconnaître certains corps, et principalement plusieurs oxides métalliques, dont on n'a que de très petites quantités à sa disposition. Cependant il ne serait pas prudent de s'en rapporter au chalumeau seul dans l'analyse qualitative d'une substance. C'est tout au plus ce qu'on pourrait faire si cette dernière ne renfermait que peu de principes. Lorsque les matériaux dont elle est formée sont nombreux, le chimiste qui n'aurait recours qu'au chalumeau s'exposerait à en omettre quelques-uns, même des plus importans, parce que beaucoup de substances ne produisent pas de phénomènes très-sensibles lorsqu'on les traite ainsi par la voie sèche, tandis que plusieurs donnent des réactions assez fortes pour ne pas permettre d'apercevoir celles des autres.

Cependant, lorsque l'analyse qualitative par la voie humide exige de grands préparatifs, ou que même on ne saurait l'exécuter, comme il arrive par exemple lorsqu'on se trouve en voyage, c'est une précieuse ressource que de savoir manier habilement le chalumeau. Cet instrument est aussi d'une grande utilité lorsqu'en analysant certains corps, notamment ceux qui sont destinés à quelques usages techniques, on n'a d'autre but que d'y constater la présence ou l'absence de substances qu'on parvient facilement à reconnaître avec son secours. Ces divers motifs réunis me font un devoir de tracer la marche qu'on doit suivre pour découvrir dans une combinaison des principes constituans dont l'existence peut être constatée d'une manière certaine à l'aide de ce moyen.

Je supposerai le lecteur au courant de la construction du chalumeau, de sa forme et des parties qui entrent dans sa composition, des instrumens dont on fait usage dans les essais pour lesquels on y a recours, et des précautions qu'on

doit prendre soit dans l'insufflation, soit pendant tout le cours des expériences. Tous ces points ont été développés d'une manière complète dans le Traité du chalumeau par *Berzélius*, ouvrage auquel je dois par conséquent renvoyer pour ce qui les concerne.

Les premiers essais auxquels on doit se livrer ne sont faits que sur des quantités très petites de la substance soumise à l'examen ; c'est seulement après ces essais qu'on dissout les substances dans les flux. La marche à suivre lorsque les principes constituans d'une substance inconnue ne doivent être découverts que par des essais au chalumeau, est la suivante.

1. La substance est chauffée dans un petit matras de verre, ou dans un tube de verre scellé à l'une de ses extrémités. On n'emploie d'abord que la flamme d'une petite lampe à esprit-de-vin, pour accomplir cette opération dont le but est, comme je l'ai dit p. 163, de faire reconnaître si la substance contient des *principes volatils*, ou si, parmi les matières qui entrent dans sa composition, il s'en trouve quelques-unes de celles qu'on appelle *organiques*. Plus tard, on augmente la chaleur en soufflant la flamme de l'esprit-de-vin avec le chalumeau. Les substances qui, dans cet essai, peuvent être volatilisées, sans subir de décomposition, ou après avoir été décomposées, sont principalement les suivantes.

Eau. Elle peut être contenue dans la substance qu'on examine, soit à titre de partie constituante essentielle, soit seulement comme eau de décrépitation. Quand on a un peu d'habitude, il est facile de juger, d'après la quantité d'eau qui se dépose dans la partie froide du tube de verre, si elle fait partie essentielle de la substance, ou si l'on ne doit voir en elle que de l'eau hygroscopique. On examine aussi si le liquide ainsi obtenu se comporte comme de l'eau pure envers le papier de tournesol, ou s'il réagit à la manière soit des acides, soit des alcalis. S'il exerce une réaction alcaline, celle-ci ne peut provenir que de l'ammoniaque, dont on reconnaît la présence aux nuages blancs qui apparaissent sur le liquide quand on en approche une baguette de verre qui a été trempée dans l'acide hydrochlorique.

Acides volatils gazeux ou liquides. Les sursels des acides qui, à l'état de pureté ou à l'état aqueux, sont volatils, perdent, quand on les chauffe dans un petit matras de verre au chalumeau, par le moyen de la flamme de la lampe à esprit-de-vin, leur excès d'acide, qui alors rougit avec force un papier de tournesol humide préalablement introduit dans le col du matras. Parmi les sels neutres de ces acides volatils, il n'y en a que quelques-uns qui se décomposent lorsqu'on les chauffe dans le petit matras de verre. Tel est surtout le cas d'un grand nombre de nitrates neutres, qui remplissent alors le matras d'une vapeur rutilante d'acide nitreux. Cependant il est plus sûr de traiter les nitrates par le bisulfate potassique, de la manière qui sera indiquée plus loin, parce que, lorsqu'on agit ainsi sur eux, tous donnent la réaction dont il vient d'être parlé. L'acide des *hyposulfates* se décompose aussi, quand on chauffe ces sels dans le petit matras de verre, et on peut le reconnaître à l'acide sulfureux qui se dégage (p. 99). Il y a également un petit nombre de circonstances dans lesquelles l'acide hydrofluorique peut être expulsé des combinaisons du *fluor* par la seule influence de la chaleur ; c'est lorsque la combinaison contient en même temps un peu d'eau (p. 118).

Soufre et quelques sulfures métalliques. Du soufre peut se sublimer de la substance qu'on examine, lorsqu'il s'en trouve à l'état de simple mélange avec cette dernière, ou quand celle-ci contient des sulfures métalliques susceptibles d'abandonner une partie de leur soufre lorsqu'on les chauffe à l'abri du contact de l'air. Dans ces cas, le soufre se sublime sous la forme de gouttes qui, tant qu'elles sont chaudes, ont une couleur rouge-brune, mais qui prennent, en se refroidissant, la teinte jaune que chacun connaît au soufre. Les sulfures métalliques qui, traités de cette manière, se réduisent, par la perte d'une partie de leur soufre, à un degré moins élevé de sulfuration, ont été énumérés pag. 124. Mais il en est encore plusieurs autres qui peuvent perdre une certaine quantité de leur soufre, laquelle se dépose dans la portion la plus froide du tube de verre, parce qu'en les chauffant dans ce dernier, on ne saurait les garantir absolument du contact de l'air, et que l'oxygène atmosphérique expulse une petite quantité du soufre qu'ils contiennent. Le nombre des sulfures métalliques qui se subliment sans subir aucune décomposition est fort peu considérable ; cette série ne comprend que le *sulfure de mercure*, qui prend une couleur rouge quand on le broie, et les *sulfures d'arsenic* dont une personne inexpérimentée pourrait aisément prendre quelques-uns pour du soufre, cependant on y reconnaît la présence de l'arsenic, à l'aide des moyens qui ont été indiqués p. 109.

Sélénium et quelques séléniures métalliques. Du sélénium peut se sublimer dans les mêmes circonstances que le soufre, soit parce qu'il y en a de mélangé avec la substance, soit parce que celle-ci renferme des séléniures métalliques qui contiennent beaucoup de sélénium. Il se rassemble sous la forme d'un sublimé noir, qui donne une poudre d'un rouge foncé, et qu'on peut reconnaître aux caractères indiqués pag. 133. Parmi les *séléniures métalliques*, ceux de mercure, et d'arsenic sont volatilisables, cependant le dernier se décompose un peu dans le cours de l'opération.

Métaux volatils. Ce sont principalement l'*arsenic*, le mercure, le cadmium et le tellure, qui tous ont l'éclat métallique et une couleur noire ou grise. L'*arsenic* se sublime, tant lorsqu'il fait partie essentielle de la substance qu'on examine, que quand celle-ci se compose de

quelques arséniures métalliques contenant une grande quantité d'arsenic, et susceptibles de se convertir par l'action de la chaleur en arséniures d'un degré moins élevé, ou dans lesquels l'arsenic n'est enchaîné que par de faibles affinités. Parmi les premiers se rangent les alliages de l'arsenic avec le nickel (nickel arsenical), le cobalt (cobalt gris), le fer, etc., qui contiennent la plus forte proportion d'arsenic; parmi les autres, on compte les alliages d'arsenic avec l'antimoine. Quelques arséniates donnent aussi de l'arsenic métallique quand on les chauffe à l'abri du contact de l'air. Il est très-facile de reconnaître d'une manière certaine les quantités même les plus faibles d'arsenic métallique sublimé (p. 90). Le mercure se sublime de la plupart de ses combinaisons, et il est plus aisé de le reconnaître qu'aucun autre métal. Si la quantité en est peu considérable, il ne se forme souvent qu'un sublimé gris, mais dans lequel on fait apparaître des globules mercuriels bien sensibles en y touchant avec une baguette de verre. Le cadmium peut être sublimé de quelques-uns de ses alliages, et alors on le reconnaît à plusieurs de ses propriétés et surtout à ce qu'il se convertit en oxyde cadmique brun jaune, quand on le chauffe à l'air (p. 142). Le tellure est plus difficile à volatiliser : chauffé dans un petit matras en verre, il ne se sublime qu'à une forte chaleur poussée jusqu'au rouge obscur, et il se dépose dans les parties les moins chaudes du vase, sous la forme de gouttelettes métalliques, qui ressemblent à celles du mercure, mais qui sont solides.

Oxydes et acides solides volatils. De ce nombre sont : l'*oxyde antimonique*, qui commence par fondre en un liquide jaune, avant de se sublimer sous la forme d'aiguilles cristallines brillantes; l'*acide tellurique*, qui se comporte à peu près de même que le précédent, qui cependant est bien plus difficile que lui à volatiliser, et qui ne donne pas de sublimé cristallin (p. 87); l'*acide arsénieux*, qui se sublime très-aisément; l'*acide arsénique*, qui, à une forte chaleur, se convertit en acide arsénieux et en oxygène, et donne ensuite le même sublimé que l'acide arsénieux; l'*acide osmique*, qui, lorsqu'on le chauffe, se sublime sous la forme de gouttes blanches, en dégageant une odeur forte et piquante (p. 93).

Chlorures et sels haloïdes volatils. A la première catégorie appartiennent principalement la plupart des *sels ammoniacaux*, qui, tantôt se volatilisent d'une manière complète, et tantôt, lorsque leur acide est fixe, ne se volatilisent qu'en partie (p. 6). On peut assez aisément reconnaître les sels ammoniacaux et les distinguer d'autres sels, en les mêlant avec de la soude, ajoutant de l'eau au mélange, pour le réduire en pâte, et faisant chauffer légèrement celle-ci sur une feuille de platine, une vive odeur ammoniacale se dégage ainsi.

Parmi les sels haloïdes on distingue particulièrement : le *chlorure mercurique*, qui, à une très-faible chaleur, commence par fondre, et ensuite se sublime, le *chlorure mercureux*, qui se sublime sans entrer d'abord en fusion, et dont le sublimé a une teinte jaunâtre tant qu'il est chaud, mais possède une couleur blanche après le refroidissement complet. Les deux chlorures de mercure, comme en général toutes les combinaisons de ce métal, donnent un sublimé de globules mercuriels lorsqu'on les mêle avec de la soude, et qu'on les chauffe ensuite dans un petit matras de verre. Les combinaisons du brome et de l'iode avec le mercure se comportent à peu près de même que celle du chlore, il y a seulement cette différence que l'iodure mercurique, dont la couleur est rouge, donne un sublimé jaune, qui cependant rougit quand on le raie.

Quoique l'on ne puisse pas découvrir de principes volatils dans une substance qu'on se propose d'analyser, il n'en est pas moins nécessaire fréquemment de la chauffer dans un petit matras de verre à la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, lorsqu'elle décrépite avec force, parce que la décrépitation pourrait troubler les opérations ultérieures auxquelles on devra soumettre cette substance.

Dans certains cas, après l'avoir ainsi chauffée, on la traite par quelques réactifs sans la retirer du petit matras de verre. C'est ce qui arrive, comme on peut en juger d'après les détails donnés précédemment, lorsqu'on soupçonne que la substance contient une combinaison de mercure. On la mêle alors avec un excès de soude bien sèche, on la chauffe d'abord à la seule flamme de la lampe à esprit-de-vin, et ensuite on augmente la chaleur en soufflant avec le chalumeau dans la flamme. Si la substance contient une combinaison de mercure, on voit alors se produire un enduit gris de mercure sublimé. Il arrive quelquefois que cet enduit ne peut pas être reconnu sur-le-champ pour du mercure métallique, on est alors obligé d'en réunir un peu les parcelles avec une baguette de verre ou de bois, ce qui fait apparaître des globules mercuriels. Lorsque la combinaison contenait de l'eau, ou quand on n'a pas employé de la soude très-sèche, en même temps que le mercure, il se volatilise aussi de l'eau, qui se condense sous la forme de gouttelettes dans la partie la moins chaude du col du matras, et qui coule ensuite sous celle de larges gouttes chaudes, pouvant souvent causer la rupture du matras. Il est donc à propos de chauffer la soude dans un petit creuset immédiatement avant l'expérience, afin de la purger d'eau, on doit également tenir le matras aussi horizontalement que possible. Si la substance qu'on analyse consiste en une combinaison mercurielle très-volatile, comme par exemple en une combinaison de mercure avec du chlore ou du brome, il peut arriver, surtout quand on conduit mal la chaleur, que la plus grande partie ou la presque totalité de cette

substance se volatilise avant que la soude ait eu le temps d'exercer sur elle son action décomposante, de sorte qu'on n'obtient que peu ou presque point de mercure sublimé. Dans ce cas, il vaut mieux employer une soude qui ne soit pas tout-à-fait exempte d'eau, et ne pas chauffer le mélange avec lenteur dans le petit matras, mais, s'il est possible, lui appliquer subitement une forte chaleur; cependant, même alors, il y a toujours une portion de la combinaison qui se sublime sans avoir été décomposée. On ne peut obvier à cet inconvénient qu'en humectant avec de l'eau le mélange contenu dans le petit matras, et le laissant reposer quelques instans avant de le chauffer; mais, en agissant ainsi, il est difficile d'éviter que le matras se brise pendant qu'on le chauffe.

Le seul réactif, autre que la soude, qu'on emploie encore dans ces expériences, est le bisulfate potassique. On s'en sert pour reconnaître les acides contenus dans des sels, quand ils ont été séparés de leurs bases, par la fusion de ces derniers avec lui. On y a recours surtout afin de constater la présence de l'acide nitrique dans tous les nitrates. Ceux-ci ayant été mêlés avec du bisulfate potassique, on introduit le mélange dans un petit matras de verre, et on le chauffe à la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, sans le secours du chalumeau, ce qui donne lieu à un dégagement d'une épaisse vapeur rutilante d'acide nitreux. Le même moyen est employé pour chasser des combinaisons du *fluor* l'acide hydrofluorique, qu'on reconnaît à ce qu'il attaque et dépolit le col du matras. Les *combinaisons d'iode*, chauffées de même avec du bisulfate potassique, donnent des vapeurs violettes d'iode, et un sublimé noir d'iode se dépose dans la portion la moins chaude du col, en même temps que de l'acide sulfureux se dégage. Les *combinaisons du brome*, traitées de la même manière, exhalent également du brome gazeux, mais presque toujours en si petite quantité, que ce n'est point là un moyen certain pour reconnaître la présence du brome dans des combinaisons.

Lorsqu'il s'agit de découvrir au chalumeau la présence de l'*acide sulfurique* dans des sulfates ayant un oxide métallique pour base, on commence par dépouiller le sel de l'eau qu'il peut contenir, on le mêle avec du charbon pulvérisé, on introduit le mélange dans un petit matras de verre, et on le chauffe à la flamme du chalumeau, ce qui donne lieu au dégagement d'une forte odeur d'acide sulfureux (p. 50).

II. Après que la substance qu'on examine a été traitée dans un petit matras de verre, on la fait chauffer dans un tube de verre ouvert aux deux bouts, d'abord à la seule flamme d'une lampe à esprit-de-vin, puis à la même flamme soufflée sur le tube avec le chalumeau, ce qui donne plus de chaleur. Le but de cette opération est de voir si, en chauffant ainsi la substance sans interdire l'accès à l'air atmosphérique, il se forme des corps volatils. En l'inclinant, on est maître d'augmenter ou de diminuer le courant d'air qui traverse le tube. Si, pendant qu'on chauffe le corps, on tient ce tube dans une situation tout-à-fait horizontale, le courant d'air se réduit à peu de chose, mais il devient d'autant plus considérable que la direction du tube s'écarte davantage du plan de l'horizon.

Les corps volatils qui se forment tandis qu'on fait rougir les substances soumises à l'analyse en permettant le libre accès de l'air atmosphérique, tantôt s'échappent sous la forme de gaz, qui peuvent être reconnus à leur odeur, tantôt se déposent, sous celle d'un sublimé, dans la partie froide du tube, et à une distance plus ou moins considérable de la substance, suivant leur plus ou moins de volatilité.

1. *Substances gazeuses reconnaissables à leur odeur qui se dégagent pendant le grillage.* Ici se range l'*acide sulfureux* qui se forme quand la substance contient des *sulfures métalliques* (p. 126). La moindre quantité qui se produit de cet acide est reconnaissable à son odeur, lorsqu'après avoir fait rougir la substance dans le tube de verre tenu presque horizontalement, on porte immédiatement ensuite l'extrémité supérieure du tube sous le nez, en ayant soin de le tenir aussi rapproché que possible de la perpendiculaire. Un papier de fernambouc humide qu'on introduit dans la partie supérieure du tube, est décoloré aussi par l'acide sulfureux. Presque tous les sulfures métalliques dégagent de l'acide sulfureux quand on les traite de cette manière. Quelques-uns donnent, en outre, un sublimé de soufre; c'est ce qui arrive surtout à ceux auxquels la chaleur fait déjà perdre une portion de leur soufre dans le petit matras de verre; cependant ce phénomène est dépendant aussi du plus ou moins d'inclinaison qu'on donne au tube en faisant rougir la substance. Quelques sulfures métalliques fournissent d'autres sublimés encore, dont il sera parlé plus loin. Le sulfure de zinc et le sulfure de molybdène qu'on trouve dans la nature sont ceux qui donnent le plus difficilement de l'acide sulfureux par le grillage. Quand des combinaisons de sulfures et d'arséniures métalliques ont été traitées dans le petit matras de verre, et qu'elles ont perdu par là de l'arsenic sublimé, elles peuvent encore, lorsqu'on les grille dans un tube ouvert aux deux bouts, exhaler une odeur d'acide sulfureux; c'est ce qui arrive, par exemple, à la pyrite arsénicale.

La présence du *sélénium* dans des *séléniures métalliques* peut également être reconnue à l'odeur qui se dégage pendant le grillage de ces derniers dans le tube, cependant on n'obtient point alors un sublimé de sélénium, surtout lorsque le tube n'est point tenu fort incliné.

Quelques *arséniures métalliques* donnent une odeur d'*arsenic*, quand on les grille dans le tube. Ce phénomène n'est offert néanmoins

que par ceux qui, indépendamment d'un sublimé d'acide arsénieux, en donnent un aussi d'arsenic, lorsqu'on n'incline pas trop le tube. Si, pendant qu'on grille les arséniures métalliques dans le tube, il ne se forme que de l'acide arsénieux, on n'aperçoit point l'odeur de l'arsenic.

2. *Substances qui se subliment par le grillage dans le tube.* Si le sublimé est blanc, il consiste ordinairement en oxides, qui, tantôt existent tout formés déjà dans la substance qu'on examine, et tantôt se forment par l'oxidation des métaux. Ici se rangent surtout les suivans :

Acide arsénieux. Il se forme pendant le grillage des arséniures métalliques, et se dépose dans la partie la plus froide du tube, sous la forme d'un sublimé blanc, qui paraît cristallin quand on l'examine à la loupe. La moindre parcelle de cet acide sublimé est ensuite traitée comme il a été dit p. 98, pour déterminer si elle contient de l'arsenic. L'acide arsénieux se produit plus fortement par le grillage de certains arséniures métalliques, que par celui de quelques autres, et sa formation exige souvent que l'on tienne pendant long-temps la substance au rouge, en dirigeant sur elle la flamme du chalumeau, tel est, par exemple, le cas du cobalt gris. Certains arséniures métalliques, peu nombreux, donnent, quand on les grille dans un tube de verre ouvert aux deux bouts, non-seulement de l'acide arsénieux, mais encore de l'arsenic métallique. Soumis au même traitement, les sulfures d'arsenic ou les corps qui en contiennent, outre de l'acide arsénieux, fournissent ordinairement encore du sulfide hyposarsénieux, ou aussi du sulfide arsénieux, même quand on a soin de tenir le tube très-incliné en les faisant rougir. De l'acide arsénieux peut également être dégagé, par le grillage dans un tube ouvert, de substances qui contiennent un grand excès, soit de cet acide, soit d'acide arsénique, ou qui sont principalement composées de ces deux acides.

Oxide antimonique. Il se sublime quand on grille de l'antimoine, des antimoniures métalliques, du sulfure d'antimoine et des combinaisons contenant du sulfure d'antimoine, de même aussi que quand on chauffe dans un tube ouvert de l'oxide antimonique ou des substances qui en contiennent. Le sublimé ainsi produit est blanc, une faible chaleur suffit pour le transporter d'un lieu à un autre, caractère au moyen duquel surtout on le reconnaît (p. 63). Dans beaucoup de cas cependant, la fumée à laquelle donne lieu le grillage, dans le tube, de substances qui contiennent de l'antimoine, n'est pas uniquement due à de l'oxide antimonique, mais contient en même temps de l'acide antimonieux, qui n'est point volatil à la vérité, mais qui, lorsque la calcination a lieu au contact de l'air, se forme aux dépens de l'oxide antimonique, pendant la volatilisation de ce dernier, et se dépose également dans le tube, sous la forme d'un sublimé, au-dessus de la substance mise en expérience. Un pareil sublimé, qui consiste en oxide antimonique et en acide antimonieux, ne peut donc être volatilisé qu'en partie lorsqu'on le chauffe. Il se produit surtout par le grillage du sulfure d'antimoine, des substances contenant du sulfure d'antimoine, et de quelques antimoniures métalliques, principalement lorsque les métaux combinés avec l'antimoine s'oxident avec facilité. Quand les substances qui contiennent du sulfure d'antimoine renferment aussi du plomb (cas dans lequel se trouve, par exemple, la bournonite[1]), le grillage dans un tube de verre donne un sublimé blanc, qui est en partie volatil, en partie non volatil, et qui se compose d'oxide antimonique et d'antimonite plombique.

Oxide tellurique. Ce sublimé se forme quand on grille le tellure et les tellurures métalliques, de même que quand on chauffe dans un tube ouvert l'oxide tellurique et quelques-unes de ses combinaisons. L'oxide tellurique qui se volatilise forme une fumée blanche, moins volatile que celle de l'oxide antimonique, dont par conséquent on parvient sans peine à le distinguer, parce qu'on ne peut pas le faire passer d'un endroit à un autre, en le chauffant, et que la chaleur le fond en gouttelettes incolores (p. 67). Lorsque les tellurures métalliques contiennent du plomb, il se forme bien un sublimé d'oxide tellurique à une certaine distance du corps sur lequel on agit, mais, plus près de ce corps, il s'en produit un autre dû à une combinaison d'oxide tellurique et d'oxide plombique, qui ne fond pas en gouttelettes.

Le chlorure plombique se volatilise à peu près de même que l'oxide tellurique, au contact de l'air, et, comme ce dernier aussi, il se réunit en gouttes lorsqu'on le chauffe.

Oxide bismuthique. Il se forme pendant l'oxidation dans le tube du sulfure de bismuth et des alliages du bismuth avec d'autres métaux, mais on n'en obtient presque pas par oxidation du bismuth même. Le sublimé, quand on le chauffe, fond en gouttes, qui ne sont point incolores, mais brunes et jaunâtres, caractère à l'aide duquel on le distingue du sublimé d'oxide tellurique. Une substance qui contient du bismuth s'entoure aussi, quand on la fait rougir dans le tube, d'oxide bismuthique fondu, ayant une couleur jaune foncée, qui devient plus claire par le refroidissement. Ce phénomène fait aisément distinguer le bismuth de plusieurs autres métaux, mais il est plus difficile de le distinguer par là du plomb, dont les combinaisons, traitées de la même manière dans un tube ouvert, s'enveloppent également d'un oxide fondu jaune, dont cependant la couleur, après le refroidissement, est plus pâle encore que celle de l'oxide bismuthique fondu. Au reste, une méthode qui sera décrite plus loin permet de distinguer avec facilité ces deux métaux l'un de l'autre dans leurs combinaisons.

Des métaux autres que l'arsenic, le tellure, l'antimoine et le bismuth, donnent un sublimé blanc, lorsqu'on chauffe certaines de leurs combinaisons dans le tube ouvert. Parmi ces combinaisons métalliques, on compte le *sulfure plombique* et le *séléniure plombique*, dont on obtient des sublimés blancs, de sulfate et de séléniate plombiques, qui deviennent gris quand on les chauffe, et qui peuvent être fondus. J'ai déjà eu plusieurs fois occasion de faire observer que les combinaisons du plomb avec des métaux ou autres substances, chauffées dans le tube, donnent des sublimés, lorsque ces métaux produisent, par l'effet de l'oxydation, des acides ou des oxides métalliques volatils; le *sulfure stannique*, qui donne une épaisse fumée blanche d'oxide stannique, non susceptible d'être volatilisée par l'action de la chaleur, l'*acide molybdique*, qui, chauffé dans un tube ouvert, se volatilise en partie sous la forme d'un sublimé blanc pulvérulent, en partie sous celle de cristaux brillans et faiblement jaunâtres, tandis que du sulfure de molybdène, traité de la même manière, ne donne pas de sublimé, mais seulement de l'acide sulfureux.

Il ne se forme pas, par l'oxidation dans un tube ouvert, de sublimés ayant une couleur autre que la blanche, mais des substances colorées qu'on peut déjà sublimer en les chauffant à l'abri du contact de l'air dans le petit matras, se volatilisent plus aisément encore dans le tube ouvert. La plupart des *combinaisons du mercure* donnent un sublimé de mercure, lorsqu'on les chauffe dans ce tube; si l'on traite ainsi le sulfure mercurique, une partie se volatilise sans avoir subi de décomposition, et une autre partie donne également du mercure métallique, qui, étant plus volatil que le sulfure, va se déposer à une plus grande distance du point sur lequel porte l'action de la chaleur. Les chlorures de mercure se subliment dans le tube ouvert sans éprouver de décomposition.

J'ai indiqué p. 114 comment on peut reconnaître les *fluorures métalliques* en les chauffant, dans un tube ouvert, avec ou sans sel de phosphore.

III. Après avoir essayé la substance dans le petit matras et dans un tube de verre, on en prend une autre portion, qu'on chauffe seule à la flamme du chalumeau. Le but qu'on se propose en agissant ainsi est non-seulement de reconnaître si la substance est fusible, mais encore d'observer les changemens de couleur que quelques-unes subissent ou communiquent à la flamme, et enfin de constater ceux qu'elles éprouvent de la part tant du feu d'oxidation que du feu de réduction. Suivant l'intention qui préside à cette expérience, on chauffe la substance ou sur du charbon, ou entre les serres de pinces en platine, ou sur un fil de platine.

1. Pour essayer la *fusibilité* des substances à la flamme du chalumeau, on les met sur du charbon, quand elles contiennent soit des métaux, soit des oxides métalliques faciles à réduire, ou en général lorsqu'elles contiennent des corps susceptibles d'attaquer à chaud le platine, ensuite on dirige sur elles le point le plus chaud de la flamme. Cependant si la substance est composée de principes constituans qui ne puissent pas attaquer à chaud le platine, on en prend un petit fragment, lorsqu'elle forme une masse solide, et on l'expose au point le plus chaud de la flamme en le tenant entre les serres de pinces en platine. Ce dernier procédé est applicable surtout aux substances contenant de l'acide silicique, ou à d'autres minéraux qui sont formés à peu près des mêmes principes, mais en proportions relatives très-différentes, et que fort souvent alors on parvient surtout à distinguer les uns des autres par leurs différens degrés de fusibilité à la flamme du chalumeau. Si la substance qu'on veut essayer est sous la forme de petits grains, on en met un grain sur du charbon, et l'on dirige la flamme dessus. Quant aux substances pulvérulentes, on les pétrit avec de la salive, et on en chauffe un peu sur du charbon, à la flamme du chalumeau; mais alors, si la substance en poudre est infusible, ou peu fusible, on a souvent de la peine à empêcher qu'elle soit entraînée par le courant d'air que l'on établit en soufflant.

La plupart des *métaux* fondent à la flamme du chalumeau, et tous ensuite, si l'on excepte ceux qu'on appelle nobles, sont oxidés par la flamme extérieure. Parmi les métaux nobles, *l'or* et *l'argent* fondent au chalumeau, sans éprouver le moindre changement; le *platine*, l'*iridium*, le *palladium*, le *rhodium* et l'*osmium* sont infusibles, cependant l'osmium se convertit, à la flamme extérieure, en acide osmique, qui se volatilise. Parmi les autres métaux, dont les oxides sont réductibles par la flamme intérieure, principalement avec le secours de la soude, le *molybdène*, le *tungstène*, le *nickel*, le *cobalt* et le *fer* sont infusibles. Dans le nombre de ceux qui n'ont point été nommés, il s'en trouve bien encore plusieurs qui sont infusibles, mais ceux-là ne peuvent point être obtenus à l'état métallique au moyen du chalumeau.

Les *sulfures métalliques* fondent pour la plupart quand on les traite au chalumeau sur du charbon, et cet effet a souvent lieu lors même que les oxides des métaux ne sont point fusibles. Mais beaucoup d'entre eux s'oxident très-promptement dans le cours de l'opération, exhalent l'odeur de l'acide sulfureux, de même que quand on les chauffe dans un tube ouvert, et se convertissent en oxides métalliques.

Parmi les *oxides métalliques* purs, la plupart sont infusibles. Cependant plusieurs passent à un plus haut degré d'oxidation dans la flamme extérieure et à un degré moins élevé, ou même souvent à l'état métallique, dans la flamme intérieure. Les oxides infusibles sont: la *baryte* et la *strontiane*, dont les hydrates et les carbonates sont fusibles, mais se convertissent en terres

pures quand on les chauffe sur du charbon, et forment ensuite des masses infusibles, la *chaux*, qui devient très lumineuse quand on la chauffe, la *magnésie*, l'*alumine*, la *glucine*, l'*yttria*, la *zircone*, qui devient fortement lumineuse par l'action de la chaleur, l'*oxide silicique*, l'*oxide tungstique*, l'*oxide chromique*, l'*oxide antimonieux*, qui cependant se réduit dans la flamme intérieure à l'état d'oxide antimonique volatil, l'*oxide tantalique*, l'*oxide titanique*, l'*oxide uraneux*, l'*oxide uranique*, que la flamme du chalumeau réduit à l'état d'oxide uraneux, l'*oxide céreux*, que l'action de la chaleur convertit en oxide cérique, l'*oxide cérique*, l'*oxide manganique*, qui abandonne une portion de son oxigène quand on le chauffe avec force, l'*oxide zincique*, qui se réduit à la flamme intérieure et devient par là volatil, l'*oxide cadmique*, que la flamme intérieure réduit et volatilise également, l'*oxide ferrique*, qui perd une partie de son oxigène dans la flamme intérieure, l'*oxide nickelique*, l'*oxide cobaltique* et l'*oxide stannique*, qui peut être réduit dans la flamme intérieure. Les oxides, peu nombreux, dont les noms suivent, sont au contraire, dans l'état de pureté, fusibles à la flamme du chalumeau : l'*oxide antimonique*, qui se volatilise aisément après la fusion, l'*oxide bismuthique*, l'*oxide plombique*, qui, ainsi que le précédent, se réduit à l'état métallique, et l'*oxide cuivrique*.

La recherche de la fusibilité est une chose fort importante lorsqu'il s'agit des combinaisons *siliciques* existantes dans la nature, et d'autres *minéraux* encore ; car il n'y a que ce caractère, mis en évidence au moyen du chalumeau, qui puisse faire distinguer ceux précisément dans la composition desquels il entre surtout des terres, et qui ne contiennent pas de quantités notables d'oxides métalliques proprement dits. Pour essayer la fusibilité des minéraux, le mieux est d'en saisir un fragment entre les serres de pinces en platine, et de le faire chauffer ainsi à la flamme du chalumeau. Parmi les minéraux que l'on rencontre le plus fréquemment, les suivans sont infusibles dans cette dernière : *quartz*, *corindon*, *spinelle*, *pléonaste*, *gahnite*, *zircône*, *cérite*, *sircon*, *cyanite*, *leucite*, *talc*, *gehlénite*, *anthophyllite*, *staurotide*, *allophane*, *cymophane*, *gadolinite*, qui, lorsqu'on la chauffe, brille tout à coup comme si elle prenait feu, *rutile*, *fer titanique*, *tantalite*, *turquoise*, *chondrodite*, *topaze*. Au nombre de ceux qui sont très-peu fusibles, ou qui ne se fondent que sur les bords, on distingue surtout les suivans : *feldspath*, *albite*, *pétalite*, *labradorite*, *anorthite*, *spath en table*, *écume de mer*, *pierre de lard*, *serpentine*, *épidote*, qui se boursoufle à la première impression de la chaleur, *dichroïte*, *émeraude*, *micas*, qui se boursoufle d'abord à la chaleur, *haüyne*, *sodalite*, *schéelin calcaire*, *spath pesant*, *célestine*, *gypse*, *apatite*, *spath fluor*. Les suivans sont fusibles : les *zéolites*, dont la plupart se boursouflent à la première action de la chaleur, le *spodumène*, qui se boursoufle également, la *wernérite*, qui écume avant de fondre, l'*élaolite*, la *néphéline*, les *amphiboles*, dont la plupart bouillent pendant qu'elles sont fondues, les *pyroxènes*, dont ceux qui contiennent beaucoup de magnésie fondent plus difficilement, l'*obsidienne*, qui fond en se boursouflant, le *grenat*, l'*orthite*, qui fond en bouillonnant, le *schéelin ferrugineux*, la *boracite*, la *datolite*, la *botryolite*, la *tourmaline* et l'*axinite*, qui fondent en se boursouflant, l'*amblygonite*, la *humite*, l'*hauyne*, le *natron*, l'*eudialyte* et la *pyrosmalite*.

A l'égard des *sels proprement dits* et des *sels haloïdes* solubles dans l'eau, la plupart entrent bien en fusion quand on les expose à la flamme du chalumeau, sur du charbon, mais souvent ils sont décomposés par ce dernier, sur lequel ils laissent leur base, quand celle-ci est infusible à l'état de pureté. Les sels alcalins, après avoir été fondus, sont absorbés par le charbon, ou forment des globules.

Parmi les sels insolubles, plusieurs fondent en globules, qui cristallisent par le refroidissement. Le *phosphate plombique* est celui de tous qui présente au plus haut degré ce phénomène, à l'aide duquel on peut aisément le reconnaître (p. 73).

2. *Les changemens de couleur que les substances subissent par l'action de la chaleur* tiennent, la plupart du temps, à ce que celles-ci sont décomposées et forment alors des corps autrement colorés. Cependant il est quelques substances qui, sans éprouver aucun changement dans leur composition, prennent à la chaleur une couleur différente de celle qu'elles ont à la température ordinaire ; elles perdent ensuite peu à peu la teinte qu'elles ont acquise ainsi, et, après le refroidissement complet, elles ont la même couleur qu'avant d'avoir été chauffées. C'est là un moyen certain pour reconnaître certaines substances, parmi lesquelles on distingue surtout les suivantes : l'*oxide zincique* et l'*oxide titanique*, qui sont blancs à la température ordinaire, et d'un jaune citron à une température plus élevée, phénomène qu'on observe dans un très-grand nombre d'autres substances de couleur blanche, mais qui seulement n'est dans aucune aussi prononcé que dans ces deux-là ; le *suroxide plombeux*, l'*oxide mercurique*, le *chromate plombique* et quelques autres chromates qui, à la température ordinaire, sont rouges, mais ont une couleur noire à une température plus élevée, insuffisante cependant pour les décomposer. Il est beaucoup de substances dont la couleur habituelle devient plus foncée quand on les chauffe, tels sont l'*oxide plombique* et l'*oxide bismuthique*.

3. *Les couleurs que certaines substances communiquent à la flamme du chalumeau* peuvent souvent servir à reconnaître ces corps. Il a déjà été dit p. 3, p. 4, p. 5 et p. 107 combien ce caractère a de valeur pour indiquer la présence

d'alcalis dans des sels. On voit aussi la flamme du chalumeau se colorer quand on la dirige sur des substances qui contiennent de la strontiane (p. 9) et de la chaux (p. 11), de même que sur des *phosphates* imbibés d'acide sulfurique (p. 74) et sur des *borates* traités de la manière qui a été décrite p. 70. La flamme du chalumeau se colore également lorsqu'on y a recours pour chauffer certaines substances avec des réactifs.

4. *Les décompositions que quelques substances éprouvent de la part tant de la flamme extérieure que de la flamme intérieure*, consistent principalement en ce qu'elles s'oxident dans la première, tandis que les corps oxidés se réduisent dans la seconde. Les changemens qui sont produits par la flamme extérieure ressemblent, la plupart du temps, à ceux que les corps éprouvent quand on les chauffe dans le tube de verre ouvert à ses deux extrémités. Cependant il arrive souvent qu'on oxide des substances dans la flamme extérieure sur du charbon, afin de pouvoir les traiter d'une manière plus efficace par les réactifs après qu'elles ont subi ce genre de décomposition. Ainsi, par exemple, on grille les *sulfures* et les *arséniures métalliques* sur du charbon à la flamme extérieure, afin de séparer le soufre et l'arsenic, à l'état d'acides sulfureux et arsénieux, des oxides qui sont produits, phénomène qui a lieu plus complètement pour les sulfures que pour les arséniures métalliques. La réduction que certaines substances subissent dans la flamme intérieure s'opère presque toujours mieux et plus facilement lorsqu'on mêle la substance avec de la soude, et qu'ensuite on la chauffe sur du charbon à la flamme du chalumeau. La manière dont les diverses substances se comportent dans cette expérience sera indiquée plus loin.

IV. Après qu'on a traité les substances dans le petit matras et le tube de verre ouvert aux deux bouts, après qu'on les a exposées seules à l'action de la chaleur, on les traite par les réactifs. Cette nouvelle opération s'exécute la plupart du temps sur du charbon; cependant elle a lieu quelquefois aussi sur un fil de platine, et dans un très petit nombre de cas on l'accomplit sur une feuille de platine. Les trois principaux réactifs par lesquels on traite les substances qu'il s'agit d'essayer, sont la *soude* (carbonate sodique dépouillé d'eau), le *sel de phosphore* (phosphate ammonico-sodique), et le *borax*. Il y a un petit nombre de circonstances dans lesquelles on emploie d'autres réactifs encore.

1. *Traitement des substances par la soude.* Quelques substances donnent un globule quand on les fond avec de la soude sur du charbon, et c'est là un phénomène qui les caractérise fort bien. D'autres ne peuvent être fondues avec de la soude, dans la flamme extérieure, que sur un fil de platine, et c'est là particulièrement le cas de celles qui jouent le rôle d'acide envers la soude. Beaucoup d'oxides qu'on traite avec de la soude, par la flamme intérieure, sur du charbon, se réduisent bien plus aisément que lorsqu'on les chauffe seuls à la flamme intérieure, et on les reconnaît aisément par là lorsqu'ils se convertissent de cette manière en métaux. Enfin il est plusieurs substances sur lesquelles la soude n'exerce pas la moindre action, qu'elle ne réduit pas sur le charbon, et avec lesquelles elle ne fond point non plus sur un fil de platine : ce sont principalement les terres et quelques oxides métalliques proprement dits, en petit nombre.

a. Il n'y a que très-peu de substances *qui puissent être fondues en un globule avec de la soude, sur le charbon.* La seule qui donne un globule limpide et incolore par la soude est l'*acide silicique*, pour qui cette circonstance est très-caractéristique, ainsi que j'en ai déjà fait la remarque p. 80. Il arrive souvent aussi aux combinaisons siliciques de fondre avec la soude en un globule, mais celui-ci est rarement limpide. Plus la proportion d'acide silicique est considérable et celle des bases faible dans une combinaison, moins aussi on ajoute de soude, et plus la fusion de la substance s'opère avec facilité. Outre l'acide silicique, l'*acide titanique* possède également d'une manière spéciale la propriété de pouvoir être fondu avec la soude sur du charbon, mais le verre est opaque et d'un blanc gris (p. 65). Les autres substances, ou ne sont point attaquées par la soude, et restent sur le charbon, tandis que la soude est absorbée par ce dernier, ou passent avec la soude dans le charbon et sont réduites.

b.) *Les substances qu'on peut fondre avec de la soude, sur un fil de platine, à la flamme extérieure du chalumeau*, sont l'*acide silicique*, l'*acide molybdique*, l'*acide tungstique*, l'*acide antimonieux*, l'*acide chromique*, l'*acide sulfurique*, l'*acide titanique* et les *oxides de manganèse*. Ces derniers ne se dissolvent, il est vrai, qu'en faible proportion dans la soude, mais il n'en faut non plus que la moindre parcelle pour communiquer à ce réactif une couleur verte, à l'aide de laquelle on peut aisément reconnaître le manganèse (p. 20); cependant la coloration s'aperçoit mieux sur la feuille que sur le fil de platine. A cette même catégorie appartiennent encore l'*oxide cobaltique*, qui néanmoins ne se dissout non plus qu'en petite quantité, l'*oxide plombique*, et l'*oxide cuivrique*.

c.) *Substances que la soude réduit sur le charbon à la flamme intérieure du chalumeau.* Quelques-uns de ces oxides se réduisent en métal, qui peut être volatilisé en partie ou en totalité quand on continue à le chauffer avec la flamme intérieure, s'oxide de nouveau pendant la volatilisation, et produit une couche d'oxide sur le charbon, à une plus ou moins grande distance de l'endroit où l'on chauffe la substance mêlée avec de la soude. D'autres oxides réductibles, dont les métaux ne sont pas volatilisables, se réduisent sans qu'il se forme d'enduit semblable ; on peut ensuite obtenir le métal

réduit, en pulvérisant la portion de charbon sur laquelle s'est opérée la réduction et en enlevant le charbon par la lévigation, ce métal est alors facile à reconnaître. Il arrive souvent, comme j'en ai déjà fait la remarque, que des oxides se réduisent à l'état métallique, sur du charbon, par l'action seule de la flamme intérieure du chalumeau, mais, même dans ce cas, la réduction s'opère d'une manière plus facile et plus sûre lorsqu'on ajoute de la soude à l'oxide. Du reste, la plupart des oxides réductibles ne se réduisent qu'avec le secours de la soude. Presque toutes les combinaisons des oxides réductibles peuvent également être réduites au chalumeau, quand on les a mêlées avec de la soude, effet qui a lieu rarement par l'action de la flamme intérieure seule, même lorsque l'oxide contenu dans la combinaison est très-facile à réduire par cette dernière toutes les fois qu'il se trouve à l'état de pureté. Les combinaisons des métaux des oxides réductibles avec du soufre, du sélénium, du chlore, du brome et de l'iode, se réduisent aussi à l'état métallique quand on les traite avec de la soude sur du charbon, ce qui n'a pas lieu sans soude et par la seule action de la flamme du chalumeau. Cependant il est bon quelquefois de griller les sulfures et séléniures métalliques sur du charbon, à la flamme extérieure, avant de les réduire par le moyen de la soude. Les arséniures métalliques surtout exigent qu'on les grille avec soin, afin que leurs métaux, débarrassés de l'arsenic et oxidés, puissent être ensuite réduits par la soude.

Oxides ou combinaisons d'oxides qui peuvent être réduits, au moyen de la soude, sur du charbon, par la flamme intérieure du chalumeau, mais dont les métaux sont volatils, et déposent par cela même un enduit sur le charbon. Ici se rangent les oxides suivans : les *oxides de l'antimoine*, le métal réduit est cassant, il fume beaucoup après qu'on l'a chauffé long-temps, et donne un enduit blanc ; l'*oxide tellurique*, qui donne un enduit blanc, et colore en bleu la flamme du chalumeau ; l'*oxide zincique*, qui ainsi qu'il se forme du zinc métallique, donne un enduit dont la teinte est jaunâtre tant qu'il conserve de la chaleur, mais devient blanche par le refroidissement : la pointe de la flamme extérieure, dirigée sur cet enduit, n'y produit aucun changement, mais celle de la flamme intérieure le fait disparaître ; l'*oxide cadmique*, qui, sans fournir de métal, donne un enduit brun rouge, de la couleur duquel on ne peut bien juger qu'après le refroidissement ; l'*oxide bismuthique*, que l'on réduit aisément en grains métalliques, qui sont cassans et se brisent en éclats sous le marteau, et si l'on continue à souffler, il se forme un enduit jaune foncé sur le charbon ; l'*oxide plombique*, qu'il est également facile de réduire en grains métalliques, et qui, lorsque l'on continue à souffler, couvre le charbon d'un enduit ayant de la ressemblance avec celui du bismuth : cependant le plomb réduit peut être distingué du bismuth, par la propriété qu'ont les grains de s'aplatir sous le marteau et de n'être pas cassans.

Oxides et combinaisons d'oxides qui peuvent être réduits au moyen de la soude, sur du charbon, par la flamme intérieure du chalumeau, mais dont les métaux ne sont point volatils, et ne déposent par conséquent pas d'enduit sur le charbon. Ici se rangent l'*acide molybdique*, l'*acide tungstique*, les *oxides du fer*, l'*oxide cobaltique*, l'*oxide niccolique*, l'*oxide stannique*, l'*oxide cuivrique*, l'*oxide argentique* et les oxides des métaux appelés nobles, qui cependant sont déjà réductibles par l'action de la chaleur seule.

Lorsque plusieurs oxides réductibles sont contenus dans une substance qu'on veut analyser, on obtient souvent des alliages ; cependant quelquefois aussi les métaux réduits s'obtiennent isolés les uns des autres. C'est ce qui a lieu particulièrement lorsque de l'oxide cuivrique et de l'oxide ferrique sont contenus dans une substance.

Le traitement au moyen de la soude, *sur du charbon*, peut aussi faire découvrir d'une manière non équivoque les moindres traces même d'*arsenic* dans des *arséniures* et des *arséniates*, qui sont réduits par là à l'état d'arsenic métallique, dont les plus petites quantités se reconnaissent à l'odeur qu'elles exhalent (p. 96 et 99). On peut aussi, par le même procédé, découvrir le *soufre* dans des *sulfures métalliques* et des *sulfates*, et le *sélénium* dans des *séléniures métalliques*, des *séléniates* et des *sélénites*, non pas il est vrai à l'aide de la soude seule, mais en se servant d'un verre de soude et d'acide silicique (p. 120, 98, 127, 93 et 94).

d.) *Substances qui ne sont attaquées par la soude ni sur un fil de platine, ni sur du charbon.* Ce sont principalement les suivantes : les *oxides de l'urane et du cérium*, l'*acide tantalique*, la *zircone*, la *thorine*, l'*yttria*, la *glucine*, l'*alumine*, la *magnésie*, la *chaux*, la *strontiane*, la *baryte* et les *alcalis*, ces derniers sont absorbés par le charbon sur lequel on les chauffe. On peut, à l'aide de la soude, distinguer les sels alcalins des sels terreux, en les fondant sur du charbon avec ce réactif ; les sels terreux restent sur le charbon, tandis que les sels alcalins sont absorbés par celui-ci.

2. *Traitement des substances par le sel de phosphore.* Le sel de phosphore se convertit par la fusion en biphosphate sodique, qui, au moyen de son excès d'acide, dissout presque toutes les substances. Il n'y a guère que l'*acide silicique* seul qui soit insoluble, par la fusion, dans le sel de phosphore, ou qui du moins ne s'y dissolve qu'en très-petite quantité : caractère auquel, comme je l'ai déjà dit p. 90, on peut très-bien le reconnaître dans ses combinaisons. C'est ordinairement sur du charbon qu'on traite les substances par le sel de phosphore ; on se

sert plus rarement pour cela d'un fil de platine, et l'on fait agir sur elles tant la flamme extérieure que la flamme intérieure. Dans beaucoup de cas, les deux flammes produisent des phénomènes différens, surtout lorsqu'on soumet à l'action du chalumeau des oxides métalliques qui peuvent être aisément convertis en des degrés supérieurs ou inférieurs d'oxidation. La flamme extérieure oxide les substances, et fait passer les oxides inférieurs à un degré d'oxidation plus élevé; la flamme intérieure, au contraire, convertit les degrés supérieurs d'oxidation en degrés inférieurs, ou les réduit à l'état métallique. Lorsqu'on traite les substances avec du sel de phosphore dans la flamme intérieure, et qu'on cesse de souffler, il faut que le globule soit refroidi avec beaucoup de promptitude. La meilleure manière d'y parvenir est de diriger un courant d'air froid sur lui, au moyen du chalumeau. Quand le refroidissement a lieu peu à peu, il arrive souvent que la substance s'oxide un peu de nouveau. Les réactions qui sont déterminées par le feu de réduction peuvent très-souvent être produites d'une manière plus facile que par une longue insufflation avec la flamme intérieure du chalumeau, en ajoutant au globule fondu encore chaud un très-petit morceau d'étain métallique, et chauffant ensuite le globule pendant un court instant. Les oxides difficiles à réduire, et qui ne peuvent point être convertis en un autre degré d'oxidation, donnent ordinairement lieu aux mêmes phénomènes dans les deux flammes.

La plupart des oxides donnent, avec le sel de phosphore, des globules incolores lorsqu'ils se dissolvent dans ce réactif. Mais lorsqu'on en emploie une grande quantité, il arrive souvent que le globule est d'un blanc d'émail après le refroidissement. Cependant beaucoup d'oxides métalliques donnent un globule coloré, même après avoir été fondus avec le sel de phosphore, qui, pour ceux-ci surtout, est un réactif excellent. La couleur du globule varie fort souvent, selon qu'il a été traité dans la flamme extérieure ou dans la flamme intérieure. Lorsqu'une grande quantité d'une substance semblable a été dissoute par le sel de phosphore, la couleur du globule est fréquemment si foncée qu'on a beaucoup de peine à en juger; il faut alors, avec l'une des branches des pinces, aplatir le globule tandis qu'il est encore chaud et avant qu'il se soit figé.

Il est extrêmement difficile d'imposer des dénominations exactes aux couleurs des globules teints par un oxide métallique. Ces couleurs dépendent souvent du plus ou moins de substance qui est tenue en dissolution, et très-fréquemment aussi elles varient suivant que le globule est encore chaud ou déjà tout-à-fait refroidi.

a.) *Couleurs des globules de sel de phosphore qui ont été traités dans la flamme extérieure du chalumeau.*

Des verres *incolores* sont fournis par la *baryte*, la *strontiane*, la *chaux*, la *magnésie*, la *glucine*, l'*yttria*, la *thorine*, la *zircone*, qui toutes cependant lorsqu'on en a mis une trop grande quantité, donnent une teinte laiteuse au verre, après le refroidissement; par l'*alumine* et par l'*acide molybdique*, dont cependant le globule tire souvent sur le verdâtre, et n'est parfaitement incolore que quand il a été fondu sur un fil de platine, et après son refroidissement; par l'*acide tungstique* et l'*acide antimonieux*, qui donnent cependant un verre tirant sur le jaunâtre, par l'*acide tellurique*, l'*acide tantalique*, l'*acide titanique*, l'*acide silicique*, l'*oxide cadmique* et l'*oxide plombique*, dont les trois derniers, quand ils ont été mis en grande quantité, donnent des globules qui sont d'un blanc laiteux après le refroidissement; enfin par l'*oxide stannique*.

Des verres *verts* sont donnés par l'*oxide chromique*, l'*oxide uranique* et l'*oxide cuivrique*.

Des verres *jaunes*, par l'*oxide argentique*, l'*oxide vanadique* et l'*oxide bismuthique*; le verre produit par ce dernier est presque incolore après le refroidissement.

Des verres *rouges*, par l'*oxide cérique*, l'*oxide ferrique* et l'*oxide nickelique*, mais la couleur diminue beaucoup par le refroidissement.

Des verres *bleus*, par l'*oxide cobaltique*.

Des verres *violets*, par l'*oxide manganique*.

b.) *Couleurs des globules de sel de phosphore qui ont été traités dans la flamme intérieure du chalumeau.*

Des verres *incolores* sont fournis par la *baryte*, la *strontiane*, la *chaux*, la *magnésie*, la *glucine*, l'*yttria*, la *thorine*, la *zircone*, l'*alumine*, l'*acide tantalique*, l'*acide silicique*, l'*oxide cadmique*, l'*oxide stannique* (qui tous en donnent de pareils dans la flamme extérieure), l'*oxide cérique* et l'*oxide manganique*.

Des verres *verts* par l'*acide molybdique*, l'*oxide chromique*, l'*oxide vanadique*, l'*oxide uranique*, et l'*oxide ferrique*.

Des verres *rouges*, par l'*acide tungstique ferrifère*, l'*acide antimonieux ferrifère*, l'*acide titanique ferrifère* et l'*oxide nickelique*, ce dernier fournit un verre dont la couleur s'affaiblit par le refroidissement.

Des verres *bruns* ou *d'un brun rouge*, par l'*oxide cuivrique*.

Des verres *bleus*, par l'*acide tungstique* et l'*oxide cobaltique*.

Des verres *violets*, par l'*acide titanique*.

Des verres *gris*, par l'*oxide tellurique*, l'*oxide bismuthique*, l'*oxide plombique* et l'*oxide argentique*, tous parce que le métal a été réduit.

3. *Traitement des substances par le borax.* Presque toutes les substances sont dissoutes par la fusion avec du borax; quelques-unes cependant sont plus solubles que d'autres dans ce réactif. La meilleure manière de traiter les substances par le borax consiste à se servir d'un fil de platine, surtout si l'on veut bien juger de la

couleur des verres. Du moins n'est-il pas possible, sur le charbon, d'obtenir un globule bien formé en aussi peu de temps que quand on opère avec du sel de phosphore, parce que le borax commence par s'étaler sur le charbon, et qu'il a besoin d'une fusion prolongée pour produire un globule avec la substance qu'on essaie. Les oxides métalliques se dissolvent bien la plupart du temps dans le borax, avec les mêmes couleurs que dans le sel de phosphore, cependant il y a plusieurs exceptions, qui précisément servent à faire reconnaître certaines substances. Lorsqu'on traite les corps par le borax, la flamme extérieure et la flamme intérieure donnent lieu aux mêmes différences que quand on opère avec du sel de phosphore. Les dissolutions de quelques substances dans le borax ont la propriété de donner des verres qui sont limpides avant comme après le refroidissement, même lorsqu'ils contiennent une grande quantité de ces substances, mais, au flamber, c'est-à-dire en dirigeant dessus la flamme extérieure du chalumeau d'une manière inégale et intermittente, ils deviennent opaques et semblables à des émaux. Ce phénomène est caractéristique pour quelques substances. Il a lieu beaucoup plus rarement pour les dissolutions de ces mêmes substances dans le sel de phosphore. La plupart des oxides donnent des globules incolores avec le borax, comme avec le sel de phosphore.

a.) *Couleurs des globules de borax qui ont été traités dans la flamme extérieure du chalumeau.*

Des verres *incolores* sont donnés par la *baryte*, la *strontiane*, la *chaux*, la *magnésie*, la *glucine*, l'*yttria*, la *zircone*, l'*oxide tantalique*, l'*oxide titanique*, l'*oxide cérique*, l'*oxide cadmique*, l'*oxide argentique* (dont les dissolutions dans le borax, lorsqu'elles contiennent beaucoup d'oxide, deviennent troubles au flamber), l'*alumine*, la *thorine*, l'*acide silicique*, l'*oxide tellurique*, l'*oxide bismuthique*, l'*oxide antimonieux*, l'*acide tungstique*, l'*acide molybdique* et l'*oxide stannique*.

Des verres *verts*, par l'*oxide chromique* et l'*oxide cuivrique*.

Des verres *jaunes*, par l'*oxide vanadique*, l'*oxide uranique* et l'*oxide plombique*, dont le verre devient presque incolore en se refroidissant.

De verres *rouges*, par l'*oxide cérique*, dont le verre peut être rendu trouble par le flamber, l'*oxide ferrique* et l'*oxide nickelique*, dont les verres deviennent tous plus clairs et souvent même incolores par le refroidissement.

Des verres *bleus*, par l'*oxide cobaltique*.

Des verres *violets*, par l'*oxide manganique*.

b.) *Couleurs des globules de borax qui ont été traités dans la flamme intérieure du chalumeau.*

Des verres *incolores* sont fournis par la *baryte*, la *strontiane*, la *chaux*, la *magnésie*, la *glucine*, l'*yttria*, la *zircone*, l'*oxide tantalique*, l'*oxide zincique*, l'*oxide cadmique*, l'*alumine*, la *thorine*, l'*acide silicique*, l'*oxide stannique* (qui nous en donnent de semblables dans la flamme extérieure), l'*oxide cérique* et l'*oxide manganique*.

Des verres *verts*, par l'*oxide chromique*, l'*oxide vanadique*, l'*oxide uranique* et l'*oxide ferrique*.

Des verres *jaunes*, par l'*acide tungstique*.

Des verres *bruns* ou d'un *brun rouge*, par l'*acide molybdique* et l'*oxide cuivrique*.

Des verres *bleus*, par l'*oxide cobaltique*.

Des verres *violets*, par l'*oxide titanique*, dont le verre peut être rendu trouble par le flamber.

Des verres *gris*, par l'*oxide antimonieux*, l'*oxide tellurique*, l'*oxide nickelique*, l'*oxide bismuthique* et l'*oxide argentique*, tous parce que le métal a été réduit.

De cet aperçu il résulte que les oxides qui forment des verres colorés avec le sel de phosphore et avec le borax ne peuvent point être confondus les uns avec les autres, car il n'y en a pas deux qui donnent les mêmes couleurs avec ces deux réactifs, et à la flamme tant extérieure qu'intérieure du chalumeau. Lorsqu'il existe deux ou même plusieurs de ces oxides dans la substance dont on veut faire l'analyse, leur présence peut être reconnue la plupart du temps en soumettant celle-ci, par le moyen des deux réactifs, le sel de phosphore et le borax, aux quatre épreuves dont il vient d'être fait mention.

4. Il n'y a qu'un petit nombre de cas dans lesquels on emploie d'autres réactifs que ceux dont il a été parlé précédemment, et ceux-là ne servent que pour aller à la recherche de certaines substances. Tels sont l'*acide borique* et le *fil de fer* pour découvrir l'*acide phosphorique* (p. 74), la *dissolution de nitrate cobaltique*, pour reconnaître la *magnésie* (p. 13), l'*alumine* (p. 14), et aussi l'*oxide zincique* (p. 22), l'*oxide nickelique*, pour trouver la *potasse* (p. 2); l'*oxide cuivrique*, pour découvrir les *combinaisons du chlore*, *du brome et d'iode* (p. 109, p. 110 et p. 112), enfin le *spath-fluor pulvérisé*, qui est très-convenable pour faire distinguer le *sulfate barytique*, le *sulfate strontianique* et le *sulfate calcique* d'autres substances : en effet ces trois sels sont les seuls corps avec lesquels il fonde en un globule incolore, qui devient d'un blanc laiteux par le refroidissement (p. 8, 10 et 11). Le *gypse* peut donc également très-bien servir pour faire découvrir le *spath-fluor*.

ADDITIONS

SUR LE CHALUMEAU ET LES CARACTÈRES PYROGNOSTIQUES DES CORPS SIMPLES, PAR B. VALÉRIUS;

D'APRÈS BERZÉLIUS, DANGER ET LEBAILLIF.

PREMIÈRE PARTIE.

Description du chalumeau et des réactifs qui servent dans l'emploi de la flamme soufflée.

CHAPITRE PREMIER.

DU CHALUMEAU ET DE LA LAMPE.

Le chalumeau des orfèvres, des horlogers et d'autres artistes est tout bonnement un tube de laiton qui va en se rétrécissant vers l'une de ses extrémités, à deux pouces de laquelle il se courbe à angle droit. Son ouverture à cette extrémité, est capillaire; on la tient contre la flamme de la lampe, tandis qu'on souffle par le gros bout. Cet instrument remplit parfaitement son but dans les arts où il suffit chaque fois d'une insufflation de quelques minutes au plus. Mais dans les expériences de chimie où il faut soutenir longtemps l'insufflation, l'eau que les poumons chassent dans le tube entraverait singulièrement l'opération si l'on n'avait pas recours à des dispositions particulières. Plusieurs moyens ont été proposés pour remédier à cet inconvénient. *Gahn* a résolu le problème de la manière la plus satisfaisante. Il adapta à l'extrémité du chalumeau une chambre cylindrique d'un pouce de longueur sur un demi-pouce de diamètre, et implanta immédiatement le bec dans la partie latérale de cette chambre ou de ce réservoir d'eau. Son chalumeau consiste en quatre pièces, savoir : *a* (Pl. 3, fig. 1), tube dont l'extrémité la plus étroite *a'* s'introduit dans la chambre *b*, qui est la seconde pièce; *c*, bec adapté au réservoir au moyen de l'ouverture *e*, de manière que la douille conique *c'* s'y enfonce jusqu'à une certaine profondeur, *d*, ajustage en platine et percé d'un trou fixe, qui se fixe sur l'extrémité du bec *c*. On en a plusieurs de différens calibres. Ce chalumeau doit être fait en argent pur ou en ferblanc; le bec seul doit être en laiton. La longueur du chalumeau est ordinairement de 8 pouces depuis l'embouchure jusqu'à l'insertion du bec dans le réservoir d'eau. Les petits ajustages de platine dont on arme l'extrémité du bec ne tardent pas à se recouvrir de suie et leur ouverture à se boucher, il faut alors les décrasser en les mettant sur un charbon et les faisant rougir à l'aide du chalumeau.

Lorsqu'on se sert de ce chalumeau il faut éviter de faire agir les organes de la respiration de manière à les gêner; outre que ce travail fatiguerait beaucoup les poumons, l'effort nécessaire pour le soutenir finirait par nuire à la santé.

Il faut d'abord s'habituer à tenir la bouche pleine d'air pendant une assez longue alternative d'inspirations et d'expirations, puis saisissant avec les lèvres l'embouchure du chalumeau, la compression des muscles des joues qui fait l'office d'un soufflet force l'air de s'échapper par le bec. On profite de temps en temps de l'expiration pour gonfler ses joues.

Certes, le chalumeau de *Gahn* est on ne peut plus simple et plus transportable. Mais il exige une manutention et une habileté qui le relèguent entre les mains d'un petit nombre d'adeptes, car on trouve peu de personnes qui ont assez de dextérité pour en tirer tout le parti possible.

Voici la description d'un chalumeau dont l'emploi n'est pas subordonné à un exercice préalable et fatigant, qui donne en outre une température plus régulière et plus élevée, et qu'on peut gouverner en conservant ses mains libres. Un autre avantage de ce chalumeau est qu'il laisse à l'expérimentateur la faculté de parler sans interrompre le travail, et procure en cela beaucoup de facilité au professeur. Il s'adapte d'ailleurs à la première table venue.

Imaginé par *Nassen* et perfectionné par *Danger*, il consiste en une agraffe à vis adaptée à un tube qui communique avec une vessie (Pl. 3, fig. 2); on remplit celle-ci d'air en soufflant avec la bouche au moyen d'un tube recourbé *d* fermé à son extrémité inférieure *f* par une soupape qui permet de gonfler la vessie sans laisser d'autre issue à l'air, si ce n'est par le bec *c* fixé

également à l'équerre et placé devant la lampe. Ce bec peut être de verre. On en a plusieurs de rechange munis d'ouvertures plus ou moins étroites. On souffle de temps en temps pour alimenter le réservoir qu'on comprime entre les genoux pour régler à volonté le courant d'air.

Les orfèvres, les bijoutiers et en général les artistes qui n'ont pas besoin d'un feu énergique et long-temps soutenu, se contentent d'une lampe ordinaire pour leurs petites opérations, pourvu qu'elle donne une flamme assez épaisse.

Le voyageur chimiste et ceux qui savent se servir du chalumeau de Gahn, emploient la lampe de *Berzélius* qui ne laisse rien à désirer sous le rapport de l'élégance et de la commodité à porter en voyage. La pl. 3, fig. 3 représente la projection horizontale de cette lampe. Elle est faite de tôle vernie et a une forme légèrement conique; à son extrémité postérieure *a*, elle est munie d'une douille destinée à recevoir la tige de laiton qui lui sert de support, et représentée en longueur en *a*. La lampe présente à sa surface supérieure vers son extrémité antérieure, une ouverture circulaire *c*, garnie d'un anneau de laiton soudé sur la boîte, lequel porte extérieurement un écrou. La pl. 3, fig. 4, représente une section de l'écrou et de la boîte par un plan perpendiculaire à l'axe de celle-ci. C'est par cette ouverture qu'on verse l'huile dans la lampe, la mèche s'introduit dans un petit bec oblong de fer-blanc, fixé sur une plaque oblongue du même métal qui entre à plat dans l'ouverture *c* (Pl. 3, fig. 5.) Ce fourreau ou bec de lampe est représenté en plan *a* et en élévation *b*. L'anneau de laiton est un peu plus large que l'ouverture de la lampe, en sorte que la plaque qui porte le bec et la mèche peut tourner librement sur le bord saillant qui se trouve au fond de l'anneau. Lorsqu'on ne se sert plus de la lampe on recouvre le bec avec un couvercle *d*, (Pl. 3, fig. 6), qui se visse dans l'écrou de l'anneau, et on calfeutre le joint avec une peau que l'on a auparavant bien imprégnée de cire fondue. Quand le couvercle est vissé jusqu'au fond, la peau se trouve comprimée entre ce couvercle et le bord supérieur de l'anneau, et la jonction est alors si parfaite qu'après avoir essuyé la lampe, on peut la serrer où l'on veut, sans craindre les taches d'huile pour les objets avec lesquels elle se trouve en contact. Pour se servir de la lampe, on la monte sur un support fait d'un gros fil de laiton *b* (Pl. 3, fig. 7), qui se partage en deux également au moyen d'une vis placée au milieu. Une autre vis située en bas sert à fixer le support dans un trépied qui le tient debout, et dont les pieds se rapprochent à l'aide de charnières, de manière que tout l'appareil, lorsqu'on ne s'en sert plus, peut être démonté et serré dans un étui peu spacieux et d'un transport facile.

La lampe représentée par la figure 8, pl. 3, et qui est celle des émailleurs perfectionnée par M. *Danger*, convient le mieux dans les laboratoires conjointement avec le chalumeau à courant continu de *Danger*.

Cette lampe joint à l'avantage de donner moins de fumée et plus de chaleur qu'aucune autre, celui de pouvoir être nettoyée facilement. Au moyen d'un chapiteau qui se rabat sur la flamme elle soustrait à la vue la partie qui dans d'autres lampes d'émailleur s'élève perpendiculairement, et la force à contribuer à l'augmentation du jet. La lampe est placée dans un godet servant à recueillir l'huile qui peut s'écouler le long de la mèche ou autrement.

Le combustible qu'on emploie dans cette lampe est l'huile de navette épurée. L'huile d'olive donne à la vérité plus de chaleur et moins de fumée, mais ces avantages ne balancent pas la supériorité de son prix sur celui des huiles communes. Toutefois on lui donne la préférence lorsqu'on se sert de la lampe de *Berzélius*.

L'alcool qui brûle librement développe plus de chaleur que l'huile d'olive et ne donne pas de fumée. En revanche, la flamme de l'esprit-de-vin n'est pas à beaucoup près aussi chaude que celle de l'huile sous l'action du chalumeau. Ainsi lorsqu'on emploie la flamme non soufflée et surtout lorsqu'on ne veut pas salir les objets à échauffer par la fumée, on se sert de la lampe à esprit-de-vin. Celle construite par *Berzélius*, est devenue indispensable dans les laboratoires de chimie pour les essais pyrognostiques.

La roue dentée *c* (Pl. 3, fig. 9) et la crémaillère *g* permettent d'élever et d'abaisser la mèche *e*, située entre deux cylindres réunis inférieurement par une plaque horizontale. A la base de la crémaillère *g* se trouve fixée à cet effet une traverse *o*, et à celle-ci un anneau autour duquel passe la mèche *ee*, le réservoir *b* sert à rendre possible l'élévation et l'abaissement de la traverse, il ne communique avec le réservoir d'alcool *a* (Pl. 3, fig. 10) qu'au moyen du tube *h*, la continuité se trouvant à cet effet rompue entre *a* et *u*, ou bien ce dernier étant à la vérité soudé à *b*, mais de manière qu'il n'en résulte entre eux aucune communication autre que celle par le tube *h*. Sans cette disposition l'inflammation de la lampe serait souvent accompagnée d'une explosion, alors qu'une portion d'alcool étant consumée, l'air atmosphérique, qui en prend la place dans le réservoir *a*, se mêlerait avec la vapeur alcoolique. En *m* (Pl. 3, fig. 11), se trouve une ouverture dans laquelle on verse l'esprit de vin et qu'on ferme ensuite avec un bouchon de liége. Dans la paroi de devant est luté un petit morceau de verre *s* qui indique la quantité d'alcool dans le réservoir *a*. *l* (Pl. 3, fig. 12) est la cheminée. Suivant qu'on fait monter ou descendre la mèche, l'air atmosphérique, qui afflue, doit alimenter la combustion d'une quantité plus ou moins grande d'alcool, le courant d'air vers la mèche s'établit extérieurement suivant la partie latérale, et intérieurement

suivant le canal *C*. Au-dessus d'une lampe, exécutée exactement d'après l'échelle de la figure 12, on peut fondre à peu près en 15 minutes 25 gr. de carbonate de soude dans un creuset de platine du même poids et de la contenance de 20 à 25 gram. d'eau. On peut hausser la cheminée au moyen d'une autre boîte qui s'emboîte dans la première et qui porte latéralement une ouverture par laquelle passe le col d'une cornue de verre, de porcelaine, etc.

Quelquefois on emploie pour lampe à esprit-de-vin un simple flacon dont le bouchon (Pl. 2, fig. 13), est surmonté d'un chapeau de verre rôdé au tour. Après avoir débouché le flacon, on met dans le col un bec ordinaire de fer-blanc qui porte la mèche; le chapeau empêche l'évaporation de l'alcool, lorsque la lampe ne sert pas.

De la flamme.

La connaissance des diverses parties de la flamme libre ou soufflée est indispensable à celui qui veut se servir avec fruit du chalumeau. Considérons d'abord la flamme d'une bougie ou d'une lampe abandonnée à elle-même. Un examen un peu attentif y fait découvrir 4 parties distinctes. Les produits immédiats de la décomposition du suif ou de l'huile occupent le centre *a* (Pl. 2, fig. 14). Privés du contact de l'air ils ne peuvent brûler, de sorte qu'ils forment un cône obscur. L'enveloppe brillante *c* qui circonscrit ce cône résulte de la combustion incomplète de la matière obscure au moment où elle rencontre l'oxigène de l'air ambiant. La faculté lumineuse est due au *dépôt de charbon* qui s'y fait et qui la rend fuligineuse. A la base de la flamme on remarque une lueur bleue *b*, qui s'amincit de plus en plus pour se dissiper à quelque distance de la mèche. Le peu de lumière qui émane de ces points provient de ce qu'ils sont refroidis par le contact immédiat de l'air froid dont le courant s'établit de bas en haut, de sorte que le charbon qui s'y sépare n'est pas à la même température que dans le reste de la flamme. Enfin en dehors de la partie brillante on peut apercevoir une enveloppe peu lumineuse, dont l'épaisseur diminue à partir du sommet jusqu'à la naissance de la lueur bleue où elle s'évanouit. C'est dans cette partie que la combustion s'achève et que règne la chaleur la plus intense. Le *maximum* de chaleur forme un anneau correspondant à la zone qui limite l'extrémité supérieure de l'enveloppe bleuâtre.

La flamme soufflée présente deux principales modifications, suivant qu'on dirige un courant d'air au milieu de la flamme au moyen d'un chalumeau à orifice très-capillaire, ou que cet orifice est un peu large, ou bien, qu'étant capillaire, l'insufflation est très-forte et le bec un peu retiré en arrière. Ces deux modifications portent, la première, le nom de *jet minéralogique* et, la seconde, celui de *grand jet*.

Jet minéralogique. Il apparaît sous forme d'une langue de feu, bleuâtre, cylindrique, étroite et très-alongée. L'intérieur en est occupé par le courant d'air. Une lueur presque invisible et se prolongeant au-delà de cette flamme, l'enveloppe de toutes parts et forme un jet *A B* très-chaud. A l'extrémité *A* de la flamme bleue se trouve le *maximum* de température. On y peut fondre ou volatiliser des corps sur lesquels la flamme ordinaire serait sans action. Cet énorme accroissement de chaleur est dû à ce qu'il s'opère dans l'intérieur de la flamme une combustion complète, et que la chaleur produite n'est pas affaiblie par le contact immédiat de l'air froid ambiant.

Nous remarquerons ici que le chalumeau ne verse qu'une faible quantité d'air dans la flamme. Celui qui forme le courant paraît provenir de l'air ambiant entraîné par le mouvement du gaz qui s'échappe à travers une ouverture étroite, en vertu du principe de mécanique de la *communication latérale du mouvement*. En effet en remplissant la vessie du chalumeau avec du gaz azote ou du gaz acide carbonique, on peut produire à peu près les mêmes effets qu'au moyen de l'air atmosphérique ou du gaz oxigène par dirigé à travers la flamme.

Le point maximum de température du jet minéralogique possède à un très-haut degré la propriété désoxidante parce que la flamme qui l'enveloppe est riche en fuliginosités. La pointe *B* du jet n'est pas aussi chaude, elle possède la propriété oxidante au suprême degré. Car la combustion y étant achevée, l'atmosphère y est comburante. On peut s'exercer à produire un bon feu en oxidant et réduisant alternativement un petit grain d'étain sur un charbon. La flamme minéralogique convient aux essais pyrognostiques et au travail de petits objets.

Grand jet. Cette flamme s'épanouit en gerbe au lieu de s'alonger en pointe. Bruyante et diffuse, elle résulte d'une infinité de jets minéralogiques juxtaposés ou confondus. On peut dire que le maximum de température y est à peu près vers les deux tiers du jet à partir de l'origine. Elle est éminemment désoxidante en raison de la vapeur d'huile et du carbone qui y échappent à la combustion. C'est cette flamme qu'on emploie pour le travail du verre.

Moyens à prendre pour obtenir un bon feu. On partage la mèche en deux faisceaux principaux *C* et *D* (Pl. 2, fig. 15), qu'on écarte assez pour permettre au courant d'air, qu'on dirige entre deux, de les effleurer légèrement. Entre ces deux faisceaux et à leur partie inférieure on laisse un peu de mèche. On relève la mèche au moyen d'une pointe du côté postérieur ou bien on l'enfonce davantage suivant qu'on veut faire un feu plus ou moins grand.

L'orifice du chalumeau doit effleurer la partie extérieure de la flamme afin que la totalité de celle-ci soit projetée. Si le bec était trop éloigné de la flamme celle-ci deviendrait bleue, tremblante, et ne donnerait que peu de chaleur.

Le courant doit traverser la flamme à l'endroit qui jouit de la plus grande chaleur. Elle doit être horizontale pour les essais minéralogiques, l'horlogerie, la bijouterie, et dirigée sous un angle de 20 à 25° pour le travail du verre.

La lampe doit être maintenue propre et pleine d'huile, placée sur une table horizontale et non vacillante, etc.

CHAPITRE II.

INSTRUMENTS ET RÉACTIFS.

Lorsqu'on soumet une substance à l'épreuve du chalumeau il faut nécessairement que cette substance repose sur un corps solide. Parmi les supports il n'en est aucun qui ait fait faire à la chimie et à d'autres sciences des progrès aussi étonnants que le verre. On l'emploie fréquemment dans les essais pyrognostiques et cela sous différentes formes que le scrutateur doit savoir lui donner par le secours de la lampe. L'art de travailler ou de souffler le verre à la lampe repose sur quelques opérations fondamentales, à l'aide desquelles il est facile de confectionner un instrument aussitôt qu'on en aura vu le modèle ou lu la description. La forme première sous laquelle le verre se rencontre et que le chimiste doit modifier selon le besoin est celle du tube. Nous allons indiquer les opérations fondamentales de l'art du souffleur à la lampe, mais nous ne décrirons les instruments que ces règles permettent de construire qu'à mesure que nous en aurons besoin à propos de chaque analyse individuelle.

Couper. Cette opération consiste à entailler le tube en un point avec l'angle d'une lime, on appuie ensuite sur les deux extrémités comme pour élargir la fente. Pour éviter que les bords du tube coupé soient tranchants, on les expose à la flamme jusqu'à ce que les angles soient émoussés; si l'on veut en outre élargir l'ouverture du tube, tandis qu'on présente successivement ces bords à la flamme on y agite une tige métallique.

Effiler. S'il s'agit d'effiler au milieu un tube un peu long, on le tient, la main droite en-dessous et la gauche en-dessus, en le tournant continuellement et uniformément entre les doigts, jusqu'à ce qu'il ait atteint le rouge-cerise, alors on le retire du feu et sans cesser de le tourner on le tire en ligne droite de manière que les deux cônes qui se forment aient le même axe. On peut aussi tirer le tube sans le sortir de la flamme, mais alors on a pour but de l'*étrangler*, c'est-à-dire, d'y produire une gorge. Pour effiler un tube à son *extrémité* on en chauffe le bout et l'on opère comme précédemment après y avoir fait adhérer un tube auxiliaire.

Sceller. On expose le bout qu'on veut fermer à la flamme de la lampe en le faisant tourner sans interruption et en accélérant l'affaissement des bords vers l'axe du tube au moyen d'un tube auxiliaire. Cela fait on effile brusquement le tube à cette extrémité, et après avoir coupé la pointe par la flamme on fait ramollir la partie scellée pour la souffler *avec précaution en goutte de suif*. Si l'on soufflait brusquement le tube s'ouvrirait de nouveau. En soufflant soit pour crever ainsi un tube soit pour arrondir la scellure il faut le tourner constamment entre les doigts. Dans le cas où l'on voudrait crever un tube latéralement il faudrait le tenir immobile.

Souffler. Globe à l'extrémité d'un tube. Après avoir scellé le tube par un bout en goutte de suif on chauffe ce bout jusqu'au rouge-blanc ayant soin de le tourner vivement entre les doigts, puis, le retirant du feu et le tenant dans une position horizontale sous un mouvement continuel de rotation, on souffle au plus vite avec la bouche par la partie ouverte, qu'il est avantageux d'effiler au préalable. *Globe entre deux pointes.* Après avoir formé un cylindre entre deux pointes bien centré, c'est-à-dire, tel que les pointes soient exactement sur le prolongement de l'axe de la petite portion de tube intermédiaire, on scelle l'une des pointes et l'on ramollit fortement le cylindre pour le gonfler comme il vient d'être expliqué. Pendant que le cylindre est encore au feu il est bon de le refouler un peu sur lui-même afin d'accumuler le verre.

Courber. On ramollit au rouge-cerise un côté du tube, ensuite on tourne vers soi celui qui lui est opposé et qui doit former la partie convexe ou extérieure de la courbure, et en promenant une zone du tube de un à deux pouces à la pointe du jet, on courbe le tube aussitôt qu'il commence à fléchir.

Souder. On commence par préparer les tubes de manière que les orifices qu'on veut juxtaposer puissent coïncider exactement. Cela fait, on chauffe simultanément les deux parties à souder et on les superpose au moment où elles entrent en fusion, puis les refoulant un peu, continuant de chauffer tous les points de contact, et soufflant pour terminer la soudure, les deux tubes font bientôt corps ensemble et la jonction est intime.

Le charbon. Lorsqu'on veut soumettre une substance à l'épreuve du chalumeau, on la fait reposer ordinairement sur un charbon soit immédiatement soit au moyen d'une capsule de platine ou de terre de pipe. Celui qui convient le mieux pour cet objet est le charbon fait avec le bois de pin pris dans sa force, et en général avec les bois à tissu lâche. Il doit être bien brûlé, celui qui fume, qui pétille et qui se consume avec flamme, ne peut pas servir aux essais pyrognostiques.

Capsules de Lebaillif. Elles sont faites en terre de pipe et ont 1/4 de pouce de diamètre. On les colle sur un charbon à l'aide d'un peu de borax qu'on y fait fondre. C'est dans ces capsules que l'on soumet aux différens feux du chalumeau les substances à analyser avec les flux qui seront décrits plus bas. Elles permettent de conserver les résultats des expériences qu'on a effectuées ainsi que nous le dirons par

la suite, à propos des alliages précieux.

Capsules de platine. Elles peuvent avoir 1/2 de pouce de diamètre et au-delà. On les fait reposer immédiatement sur le charbon. On les emploie chaque fois que les capsules de *Lebaillif* ou les vases silicéo-alumineux en général, tels que les creusets de Hesse, seraient attaqués par les substances que l'on doit calciner; on leur donne encore la préférence sur ces vases dans un grand nombre de cas où il s'agit de soumettre à des essais par la voie humide le résultat de la fusion ou de la calcination d'une substance avec les fondans.

Fil de platine. Il doit avoir deux pouces et demi de longueur, et être recourbé par un bout en forme de crochet. C'est ce crochet qui sert de support dans beaucoup d'expériences. On l'humecte avec la langue, on l'enfonce dans le flux qui s'y attache, après quoi on fond celui-ci à la lampe, de manière à le convertir en une goutte qui se fige et s'arrête dans la courbure; on humecte ensuite la pièce d'essai pour la faire adhérer au fondant et on chauffe le tout ensemble. Quelque simple que soit l'usage du fil de platine, quelque commode qu'y soit l'examen de la couleur développée dans une substance par l'action réunie de la chaleur et du flux, les capsules de *Lebaillif* sont préférables alors surtout qu'il s'agit d'apprécier de très-faibles nuances.

Toutes les fois qu'on a à traiter un corps par la potasse, la soude, la lithine, l'oxide de plomb, les nitrates ou les carbonates de ces bases, etc., il faut éviter l'emploi des vases silicéo-alumineux qui seraient fondus ou attaqués; il en est de même lorsque par la réaction de différens sels il résulte la mise à nu de quelqu'une de ces bases. On peut dire en général que les vases en question sont attaqués par les corps électro-positifs lorsque ceux-ci sont à l'état de molécules naissantes à une très-haute température.

La même observation s'applique aux vases et objets en platine relativement aux corps éminemment électro-négatifs. Voir du reste ce que nous dirons de ce métal à propos des métaux précieux.

Borax (Sous-borate de soude.) On prend celui du commerce après lui avoir fait subir une nouvelle cristallisation. Placé sur le charbon il entre en fusion aqueuse à la première impression de la chaleur, se tuméfie, perd son eau et se ramasse après la dessiccation en une fonte globulaire, incolore et transparente. Il ne mouille donc pas le charbon; il mouille au contraire le platine et la coupelle de *Lebaillif*.

Il a pour propriété de dissoudre d'une part les bases salifiables et de l'autre les acides, et de donner naissance à des sels doubles qui sont fusibles. C'est ainsi qu'il sert à décaper les métaux que l'on veut souder ensemble. Dans ce cas, il agit en outre en préservant les métaux qu'il recouvre contre une nouvelle oxidation par son interposition et par la négativité électrique qu'il y exerce. On l'emploie aussi pour agglomérer les parcelles métalliques réduites par le charbon. Mais son principal usage consiste dans la transformation des acides ou des bases en verres dont les couleurs dénotent la nature des substances combinées.

Certains corps, tels que les terres et les alcalis terreux, ont la propriété de former avec le borax un verre limpide qui conserve sa transparence après le refroidissement, alors même qu'il est saturé jusqu'à certain point d'oxide, mais qui, chauffé légèrement et d'une manière inégale et intermittente à la flamme extérieure de la lampe, devient opaque et tourne au blanc de lait ou se colore. On dit d'un corps susceptible de produire cet effet, que son verre devient opaque au *flamber*.

Sel de phosphore (Phosphate de soude et d'ammoniaque). On l'obtient en dissolvant 16 parties de sel ammoniaque dans une très-petite quantité d'eau bouillante, y mêlant 100 parties de phosphate de soude cristallisé et faisant dissoudre le tout à la faveur de l'ébullition; on filtre à chaud et en laissant refroidir la liqueur, le sel de phosphore se cristallise. On peut lui faire subir une nouvelle cristallisation.

Soumis à l'action de la chaleur, il bouillonne, se boursoufle un peu et exhale de l'ammoniaque; ce qui reste après cette effervescence est du phosphate acide de soude qui se fond tout doucement et se transforme par le refroidissement en un verre limpide et incolore.

Il mouille sans l'attaquer le platine ainsi que la capsule de *Lebaillif*. Mais il se globulise, ou fait gouttelette sur le charbon.

Comme réactif il agit principalement en vertu de l'acide phosphorique libre, et si on emploie le sel double de préférence à l'acide ou au sel acide, c'est parce que ceux-ci sont peu maniables et très-déliquescens. D'ailleurs l'acide coule plus clair et s'infiltre dans le charbon.

Il sert ainsi que le borax à manifester la couleur des oxides métalliques, mais tandis que celui-ci agit par sa base, le sel de phosphore agit par son acide de manière que le premier manifeste particulièrement les acides tandis que le second fait ressortir les propriétés des bases. Le sel de phosphore exerce en outre une action répulsive sur les acides, de sorte que ceux-ci, lorsqu'ils sont volatils, se sublimeront ou brûleront, lorsqu'ils sont fixes, partagent la base avec l'acide phosphorique ou restent suspendus dans la masse sans s'y dissoudre.

Sel de soude (Carbonate de soude.) On l'obtient en imprégnant de gaz acide carbonique une dissolution concentrée de soude purifiée. Le sel se précipite sous la forme de petits grains cristallisés, que l'on fait sécher après quelques lavages à l'eau froide.

Le sel de soude entre facilement en fusion sous l'action du chalumeau et s'infiltre bientôt dans le charbon, si l'on opère sur ce support, ce qui prouve qu'il le mouille. Il s'étale aussi sur

les surfaces métalliques comme sur la capsule de *Lebaillif*. Lorsqu'il est pur il donne constamment un verre incolore après le refroidissement. On l'emploie à deux usages différens : 1° à opérer la fusion de la matière d'essai ; 2° à favoriser la réduction des oxides métalliques. Le dernier effet se produit le plus avantageusement sur le charbon ; quant à l'autre réaction elle s'effectue également bien sur le platine, sur la terre de pipe et sur le charbon. L'action que le charbon exerce sur ce flux n'empêche pas l'effet sur la matière à explorer, car si celle-ci est fusible, décomposable ou réductible par son secours elle ne tarde pas à le repomper.

Le sel de soude favorise la réduction des oxides métalliques par la propriété qu'il a de disséminer avec lui sur le charbon la matière à revivifier, par l'électricité négative qu'il y suscite et peut-être aussi par une réduction qu'il éprouve lui-même sous l'action du chalumeau et dont la conséquence est la réduction de l'oxide empâté.

Tartrate acide de soude. On l'emploie pour opérer la réduction des oxides en vase clos. A défaut de tartrate acide de soude on peut se servir du tartrate acide de potasse, mais la supériorité de la capacité de saturation de la soude sur celle de la potasse fait préférer le premier sel.

Nitre. (Nitrate de potasse.) On l'emploie toutes les fois que l'on se propose de préparer un corps au traitement par la voie humide. La potasse ou la soude caustiques rempliraient le même objet, mais le nitre l'emporte sur ces réactifs :

1°. Parce que la grande quantité d'oxigène qu'il dégage par la chaleur permet de savoir *a priori* à quel degré d'oxidation se trouve le corps qu'on vient de traiter.

2°. Parce que le nitre étant un corps bien cristallisé, non déliquescent, qui ne contient pas d'eau de cristallisation, il est toujours facile de l'avoir dans un état de pureté absolue, ce qui n'a pas lieu avec la soude et la potasse, toujours déliquescentes, difficiles à purifier et chères.

3°. Parce que la potasse et la soude corrodent les vases alumineux et siliceux tels que les creusets de Hesse, tandis que dans les circonstances ordinaires cet effet n'a pas lieu sensiblement avec le nitre. Car la calefaction en dégage de l'oxigène qui rend le corps qu'on traite susceptible de s'unir avec la potasse du nitre, aussitôt que celle-ci est mise à nu, c'est-à-dire, avant qu'elle puisse attaquer le vase.

Le nitre sert encore, à l'instar du peroxide de manganèse, du deutoxide de cuivre et du chlorate de potasse à fournir de l'oxigène à certaines substances qu'on traite dans une cornue de verre pour examiner leurs oxides qui sont volatils. Enfin on l'emploie pour achever l'oxidation des substances dont une partie a résisté à l'action de la flamme extérieure. Cela se fait en plongeant un cristal de salpêtre dans le bain aussitôt que l'on a fini de souffler. C'est ainsi qu'on fait ressortir de suite la couleur bleue d'un bain boracique de manganèse contenant trop peu de cette substance pour colorer le verre.

Le fer et l'étain sont employés avec beaucoup d'avantage dans les essais pyrognostiques chaque fois qu'ayant à ramener un bain boracique, phosphorique ou sodique au minimum de réduction, on éprouve quelque difficulté à y parvenir ou qu'on veut abréger le travail. On enfonce dans le bain une parcelle de l'un ou de l'autre réactif et à l'instant l'oxide colorant paraît à son minimum d'oxidation. C'est ainsi qu'on fait évanouir à l'instant la couleur violette d'un bain boracique de manganèse, qu'on ramène au rouge la couleur verte du verre de cuivre, qu'on fait prendre un œil vert-bouteille au bain incolore du peroxide de fer, etc., etc.

Outre les réactifs que nous venons de décrire et dont l'usage revient sans cesse, il en existe plusieurs autres d'un emploi moins fréquent. Nous nous bornerons à en citer ici quelques-uns, renvoyant pour la manière de les utiliser aux articles relatifs aux corps dans l'analyse desquels ils sont nécessaires. Ces réactifs sont *l'acide borique* (phosphore, chlore et antimoine), le *gypse* (spath fluor), le *spath fluor* (sulfates de baryte, de strontiane et de chaux), le *plomb* pur, la cendre d'os ou les *coupelles faites de cette cendre* (alliages précieux), la *silice* (acides sulfurique et sélénique), le *nitrate de cobalt* (alumine, magnésie, oxide de zinc, etc., etc.

Lorsqu'on a pour objet d'éprouver la fusibilité d'un corps au moyen des flux, on commence en général par faire fondre ceux-ci dans la capsule de *Lebaillif* ou sur le fil de platine et l'on examine s'ils forment un bain ou une perle incolore et transparente. C'est après ce contrôle qu'on enfonce la matière d'essai dans le flux encore liquide. Une quantité de cette matière de la grosseur d'un grain de moutarde est généralement suffisante. On peut en prendre d'abord moins et ajouter ensuite le reste par petites portions alors qu'un excès de fondant ou de matière donne des réactions différentes. Lorsqu'on veut éprouver la fusibilité ou la réductibilité d'un corps au moyen du sel de soude sur le charbon, il vaut mieux, dans le premier cas, n'employer le réactif que par petites portions jusqu'à ce qu'on soit arrivé à des quantités relatives de fondant et de matière à essayer qui puissent se saturer mutuellement. Dans le second cas on continue l'addition du sel de soude aux oxides à transformer en régules jusqu'à ce que tout l'oxide soit entré dans le charbon. On retire ensuite le métal de la masse charbonneuse par la trituration et l'ablution.

Avant de soumettre une substance à l'action des fondans on doit examiner les phénomènes qu'elle présente d'elle-même au chalumeau. On s'assure si, enfermée dans une cornue de verre et chauffée graduellement jusqu'au rouge, elle décrépite, ou dégage de l'eau ou quelque autre corps ; on examine si, chauffée au feu ou soit d'oxidation soit de réduction, elle rend une odeur

particulière, si elle est fusible ou apyre, volatile ou fixe, si elle se fritte ou si elle se tuméfie, etc.

Quant à l'analyse au moyen des flux, on explore les phénomènes que développent les feux de réduction et d'oxidation soit d'eux-mêmes soit aidés par le fer, l'étain ou le nitre.

L'ensemble de ces phénomenes constitue le *caractère pyrognostique* d'un corps. En se servant de capsules de *Lebaillif* on peut conserver les résultats des essais auxquels on a soumis les différens corps et construire des tableaux très-instructifs d'après la méthode qui sera indiquée dans le chapitre consacré aux métaux nobles. On devra en outre tenir note par écrit de toutes les circonstances qui ont accompagné la formation du résultat de chaque essai conservé, et le registre ainsi dressé devra correspondre aux tableaux de manière qu'il soit facile de trouver tous les renseignemens relatifs à chaque essai.

Après avoir examiné le caractère pyrognostique d'une substance on peut la soumettre à l'analyse par la voie humide, ainsi que nous le ferons surtout pour celles qui ne donnent pas de résultat décisif par la voie sèche. La réunion de ces deux méthodes fournit le moyen de faire en petit sur des échantillons presque imperceptibles la plupart des expériences de chimie d'une manière élégante et peremptoire. La simplicité des manipulations, et l'exiguïté des dépenses que nécessitent les expériences rendent cette méthode très-remarquable.

—

DEUXIÈME PARTIE.

Caractères pyrognostiques des corps simples.

SECTION PREMIÈRE.

Métalloïdes,

Ou corps dont les combinaisons avec l'oxigène jouent plutôt le rôle d'acide que celui de base salifiable.

CHAPITRE PREMIER.

GAZOLOÏDES,

Ou corps qui forment entr'eux des composés peu stables, et dont les combinaisons avec l'oxigène ne sont pas fixes au feu.

—

1.) *Oxigène.*

Soient A (fig. 16, pl. 3) (toutes les parties de la figure, excepté le flacon et la bouteille de caoutchouc, sont à peu près de grandeur naturelle), un flacon contenant le mélange d'acide sulfurique dilué et de zinc capable de fournir de l'hydrogène en grand excès; *c* une pointe capillaire par laquelle ce gaz se dégage; *b* une boule ou un cylindre de verre rempli de chlorure de calcium; *e* une boule munie d'une ouverture qu'on scelle après y avoir introduit le corps à explorer, par exemple, l'oxide de plomb ou de fer; *d* une bouteille de caoutchouc. Qu'on pulvérise la matière d'essai, qu'on la fasse entrer dans la boule *e*, et qu'on ferme l'ouverture de celle-ci en y dirigeant le dard du chalumeau.

Qu'on produise d'autre part un dégagement de gaz hydrogène en A. Cela fait, je comprime dans la main la bouteille de caoutchouc *d* et je la laisse se gonfler de nouveau pour refouler une partie de l'air qui remplit l'appareil et pour y faire arriver de l'hydrogène en place. En continuant pendant quelque temps ces petites saccades, j'expulse l'air de plus en plus complètement, et je finis par n'avoir plus dans tout l'appareil que de l'hydrogène pur. Alors j'échauffe la boule *e*, et en même temps je comprime la bouteille de caoutchouc, afin de faire passer un courant de gaz hydrogène sur le corps à analyser, lequel, s'il est réductible, cédera son oxigène à l'hydrogène en formant de l'eau. Celle-ci viendra se condenser en *n* sous forme d'une gouttelette incolore.

2.) Chlore, iode, brome. Flamme chlorique.

Dissolvez sur le charbon du deutoxide de cuivre dans le sel de phosphore, de manière à obtenir une perle sombre, ajoutez ensuite la matière d'essai et soumettez le tout à l'action du chalumeau; si cette matière contient effectivement du chlore, du brome ou de l'iode, la perle s'entourera au loin d'une belle flamme bleue tirant sur le pourpre, laquelle persistera tant qu'il y aura du chlore, du brome, ou de l'iode. — Il y a cependant une légère différence entre les couleurs fournies par ces trois corps. On l'aperçoit en opérant simultanément sur les trois. Les flammes de l'iode et du brome sont couleur violacée, plus vert poireau que celle du chlore.

Lorsqu'on verse une dissolution de nitrate d'argent dans une liqueur contenant du chlore, du brome ou de l'iode, ces corps se précipitent complètement à l'état de chlorure, de bromure ou d'iodure d'argent. Les précipités sont blancs ou jaunes sales, caillebottés, très-fusibles, noircissent à la lumière du jour, et se dissolvent dans l'ammoniaque, excepté l'iodure d'argent qui exige 2500 parties d'ammoniaque pour se dissoudre. Les acides n'y exercent aucune action, si ce n'est l'acide nitrique qui dissout une faible quantité de bromure d'argent.

Chlore. Considérons les chlorures métalliques. On sait qu'ils ne donnent pas d'acide hydrochlorique lorsqu'étant anhydres on les traite par l'acide borique également sec. Ils laissent au contraire dégager de l'acide hydrochlorique,

toutes les fois que l'un ou l'autre des corps qu'on fait réagir, se trouve à l'état d'hydrate. Cela posé, qu'on broie un petit fragment de la matière d'essai avec du peroxide de manganèse, de l'antimoine métallique et de l'acide borique hydraté, et après avoir opéré exactement le mélange de ces corps, qu'on en introduise une parcelle dans la partie c (Pl. 3, fig. 17) de la cornue dont cette figure présente la coupe en grandeur naturelle, et qu'il est facile de tirer d'un tube de verre au moyen de la lampe. Qu'on fasse cette introduction au moyen de l'ouverture d, qu'il faut sceller immédiatement après. On peut laisser l'extrémité e fermée jusqu'au moment du scellage en d afin d'empêcher l'accès de l'air ou de toute matière étrangère. Le scellage doit se faire sans que le mélange soit échauffé. Cela posé, si l'on élève la température de la cornue jusqu'au rouge-cerise et au-delà, le chlore dégagé se combinera avec l'antimoine pour former du beurre d'antimoine qui viendra se concréter en a sous forme d'une gouttelette transparente et incolore ou légèrement jaunâtre, qu'on reconnaîtra au moyen du précipité laiteux qu'y occasionne l'eau. Pour faire cette expérience, on coupe la cornue quelque part en i, tandis qu'elle est encore chaude, en y passant le tranchant d'une lime, et à l'aide d'un tube b, plus capillaire que le col de la cornue, on fait tomber une gouttelette d'eau sur le beurre d'antimoine suspendu en a. Il va sans dire qu'on n'obtiendrait pas ce résultat si la matière d'essai et l'acide borique étaient privés d'eau.

Iode. a.) Iode en dissolution. On mêle la liqueur avec de l'acide nitrique, on suspend dans le flacon, au-dessus de la surface du liquide, un papier humide saupoudré d'un peu d'amidon, et après avoir bouché le flacon on le laisse reposer pendant quelques heures. Si la liqueur contient seulement un millionième de son poids d'iode, elle colorera l'amidon en bleu. Une moindre quantité d'iode donnerait une couleur brune ou rouge. L'addition de l'acide nitrique à la liqueur d'essai, a pour objet de dégager l'iode des combinaisons dans lesquelles il peut se trouver. Il est évident que dans le cas où l'acide nitrique ne détruirait pas la combinaison iodifère il faudrait employer un autre moyen pour préparer la liqueur.

b.) Iode sous forme solide. Après avoir trituré la matière à analyser avec du chlorure de sodium fondu, j'introduis le mélange dans une cornue de verre vert par l'ouverture d (Pl. 3, fig. 17), que je scelle après sans échauffer le mélange.

En élevant ensuite la température de la partie de la cornue qui contient la matière, je force le chlore du chlorure de sodium à se substituer à l'iode du corps qu'on examine. L'iode devenu libre se condensera en a, où au moyen d'un tube très-capillaire b il sera facile de faire arriver une goutte de dissolution d'amidon qui développera une couleur bleue plus ou moins foncée.

Brome. On le reconnaît à telles enseignes qu'étant traité à l'instar de l'iode il communique à l'amidon une couleur rougeâtre foncée ou orangée.

5.) Fluor. a. Fluor sous forme liquide. Mêlez la liqueur avec de l'acide sulfurique et évaporez le mélange dans une cuiller de verre (Pl. 3, fig. 20) après l'avoir enduit d'une couche de cire et y avoir tracé quelques caractères au moyen d'une pointe en plomb. L'acide fluorique qui se formera, attaquera le verre aux endroits non protégés par la cire.

b.) Fluor sous forme solide. Après avoir broyé l'échantillon d'essai avec du verre ordinaire on introduit le mélange dans un creuset de platine avec un peu d'acide phosphorique ou sulfurique suivant la température plus ou moins élevée que la matière d'essai exige pour se décomposer. On chauffe ensuite le fond du creuset après l'avoir recouvert d'un feutre noir au milieu duquel se trouve suspendue une goutte d'eau. Il se dégagera de l'acide fluosilicique qui donnera un précipité blanc et gélatineux avec le réactif.

6.) Azote. a.) Supposons que la matière à analyser ne contienne pas d'hydrogène. Après l'avoir mêlée avec du deutoxide de cuivre on l'introduira en a par l'ouverture g (Pl. 3, fig. 19) qu'on scellera ensuite avec précaution. On laisse ensuite tomber un petit fragment de carbonate calcaire en b au moyen de l'ouverture h qu'on scelle de même. L'appareil B s'adapte à l'aide d'un bouchon de liége à l'appareil A comme le montre la figure. L'appareil A présente une gorge capillaire d où l'on suspend une goutte d'acide chromique, et une branche e qu'on bouche avec le doigt pendant la réaction des matières, mais qu'on ouvre immédiatement après pour la rentrée de l'air. Cela posé on chauffera en b de manière à faire fondre cette partie de l'appareil. L'acide carbonique qui se dégagera éliminera complètement l'air atmosphérique contenu dans l'appareil B. En élevant ensuite la température de a, il se dégagera du deutoxide d'azote ou de l'acide nitreux qui possèdent la propriété de changer en vert émeraude la couleur rouge de l'acide chromique.

b.) Si la matière à examiner contient de l'hydrogène, on procède de la même manière, excepté qu'on remplace l'acide chromique par le nitrate de mercure. Durant la caléfaction en a il se développe de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque qui précipite abondamment en blanc gris le réactif dont l'appareil A se trouve amorcé. Bien entendu que si la substance laissait à la fois dégager de l'ammoniaque et du deutoxide d'azote, il faudrait faire deux expériences, et qu'il n'est pas toujours nécessaire de mélanger la substance d'essai avec du deutoxide de cuivre pour obtenir la réaction voulue.

7.) *Osmium.* Après avoir pulvérisé autant que possible le minerai osmifère on le traite dans une cornue de verre vert (Pl. 3, fig. 17) avec du nitre desséché. Par la caléfaction l'osmium

s'oxide aux dépens du nitre, et il en résulte un liquide diaphane, incolore (une goutte qui se condense dans le col), qui par le refroidissement se fige, prend de l'opacité sans perdre sa blancheur, donne une couleur bleue d'outremer avec la teinture de noix de galle, et fournit une poudre noire (de l'osmium réduit) par le contact d'une lame de zinc ou d'étain et d'un peu d'acide hydrochlorique.

Le minerai soit russe soit américain contient du mercure qui se condense également dans le col de la cornue.

L'acide osmique exhale une odeur caractéristique rappelant celle du chlore.

Tout corps osmifère chauffé à la flamme extérieure d'une lampe à esprit-de-vin sur le bord d'une feuille de platine, rend la flamme éclatante au-dessus de la feuille, comme celle du gaz oléfiant.

CHAPITRE II.

SULFURIDES

Volatils. — Composés stables. — Acides volatils. — Forment avec l'hydrogène des composés gazeux, odorans, remarquables par la ressemblance de leurs propriétés.

1) *Soufre.* a.) *Sulfate en dissolution.* Le nitrate de baryte y occasionne un précipité blanc, *insoluble dans tous les acides* excepté l'acide sulfurique concentré et bouillant. Le précipité lavé, mêlé avec du sel de soude et calciné sur le charbon au moyen d'un bon feu de réduction, développe une certaine quantité de sulfure de sodium qui, placé sur la langue, donne un goût et une odeur hépatiques, qui, arrosé sur le charbon d'eau acidulée d'acide hydrochlorique, exhale de l'hydrogène sulfuré facile à reconnaître à son odeur fétide, et qui, posé sur un morceau d'argent poli ou entre deux lames de ce métal, y produit une couleur noire due à la formation d'un peu de sulfure d'argent, alors surtout qu'on favorise l'action par l'élévation de la température, après avoir humecté le bord d'une des lames d'acide hydrochlorique dilué. Le précipité peut aussi se traiter de la manière suivante : après avoir fait fondre de la silice avec le sel de soude sur le chas d'un fil de platine recourbé, on l'applique sur la perle de verre incolore et transparent qui en résulte. Le verre prendra immédiatement ou par le refroidissement une couleur brune, rouge ou jaune suivant la quantité relative du soufre.

b. *Sulfate sous forme solide.* Lorsqu'il est à base incolore on peut le traiter comme nous venons de l'indiquer pour le sulfate de baryte. Dans le cas contraire on peut encore suivre les mêmes méthodes, à l'exception de celle qui consiste à plonger la matière d'essai dans le verre de silice et de soude et à examiner la couleur de la fonte.

Une autre méthode consiste à pulvériser la matière qu'on veut analyser avec du charbon et de l'acide borique sec, à introduire une parcelle du mélange dans une cornue de verre vert, et à l'y calciner après avoir adapté la cornue à l'appareil A (Pl. 3, fig. 19) amorcé d'acide chromique. Il se dégagera de l'acide sulfureux qui colorera le réactif en vert comme le fait l'acide nitreux, mais qu'on distinguera en laissant tomber quelque part en *a* dans le col de la cornue, un petit fragment humide de borax, lequel absorbe avidement l'acide sulfureux sans toucher à l'acide nitreux, au surplus ces deux acides jouissent de propriétés physiques différentes. Outre l'acide sulfureux il se développe dans cette expérience de l'acide carbonique que l'on découvrira au moyen d'une nouvelle épreuve faite de la même manière dans un appareil amorcé de sous-acétate de plomb avec lequel l'acide carbonique donne un précipité blanc. — Plusieurs *sulfates*, les *sulfites* et les *hyposulfates* donnent de l'acide sulfureux par la simple caléfaction ; il n'est pas nécessaire de les mêler avec du charbon et de l'acide borique lorsqu'on veut les analyser par la méthode que nous venons d'exposer.

c.) *Sulfure.* On peut le transformer en sulfate en le calcinant avec du nitre sur le charbon ou le faisant bouillir avec du nitre dissous dans une cuillère de verre formée en crevant latéralement (Pl. 3, fig. 20), en entonnoir, une boule de verre vert. On suit l'un ou l'autre procédé suivant que le sulfure en question est volatil ou fixe au-dessous du rouge.

Des sulfures solides formés par la réunion du soufre avec un corps incapable de colorer le verre de silice et de soude, produisent sur ce verre la même réaction que les sulfates. Calcinés avec du peroxide de manganèse, les sulfures qui supportent une chaleur assez forte, donnent du gaz acide sulfureux. Traités à chaud par l'acide borique hydraté, ils développent du gaz hydrogène sulfuré, lequel noircit le sous-acétate de plomb ou fournit une couleur jaune-rougeâtre avec une dissolution d'antimoine. On procédera donc à l'analyse dans une cornue adaptée à l'appareil A (Pl. 3, fig. 19.)

Quant aux sulfures très-volatils, tels que ceux de carbone, de phosphore ou de chlore, on y manifestera la présence du soufre ou plutôt on les analysera au moyen de l'instrument et des procédés que nous allons décrire. H, petite boule, dans laquelle on introduira, à travers l'ouverture *o* (Pl. 3, fig. 21), en aspirant par A, un peu de chlorate de potasse qu'on desséchera ensuite à la lampe et qui s'attachera aux parois de la boule. On scellera ensuite en *o*, puis on fera arriver en G le sulfure à explorer en se servant du même moyen, et l'on scellera avec précaution l'entrée. En chauffant alors la boule H, on fera participer un peu l'extrémité G à la chaleur de la flamme. L'instrument H s'adapte à l'appareil A (Pl. 3, fig. 19). Avec

le sulfure de carbone, on obtiendra de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux, avec le sulfure de phosphore, du gaz acide sulfureux et de l'acide phosphorique solide qui s'attachera en *aa'* et avec le chlorure de soufre, du gaz acide sulfureux, du gaz chlore et du gaz oxigène.

2.) *Sélénium.* Tout corps sélénifère chauffé à l'air exhale l'odeur de choux-rave pourri ou plutôt de piscine, due à l'oxide de sélénium qui se forme. On calcine les séléniures dans une cornue de verre (Pl. 3, fig. 22) avec du peroxide de manganèse. Il se volatilise un corps incolore, l'acide sélénieux, qui se condensera dans le col de la cornue en aiguilles tetraèdres très-longues. Ce solide est entremêlé de points rouges formés de sélénium non oxidé. Quant aux sélénites ou séléniates, on les traite de la même manière avec du charbon, il se dégage de l'acide carbonique et l'on obtient du sélénium aux parois de la cornue.

Le sélénium a la plus grande analogie avec le soufre, comme lui, il brûle avec une flamme bleue. Les composés sélénifères traités avec du sel de soude sur le charbon au feu de réduction, produisent un séléniure de sodium en tout point semblable au sulfure de sodium décrit ci-dessus. Même odeur hépatique, même coloration de l'argent en noir. Les corps sélénifères communiquent au verre obtenu par la fusion de la silice avec le sel de soude, une couleur brune ou rouge à l'instar de la réaction opérée par le soufre. Le séléniate de baryte est tout aussi insoluble que le sulfate de cette base, et il n'y a pas de doute que l'acide sélénieux ne partage avec l'acide sulfureux la propriété de verdir l'acide chromique.

3.) *Hydrogène.* Toute matière contenant de l'hydrogène combiné avec l'oxigène à l'état d'eau d'hydratation, exhale cette eau par la calcification. Si l'on opère dans une cornue de verre, une gouttelette incolore s'y condensera dans le col. (Pl. 3, fig. 23.)

Quant aux autres corps hydrogénés on les explore dans un appareil semblable à celui que nous avons employé pour accuser la présence de l'oxigène. *h* (Pl. 3, fig. 24), cornue de verre dégageant de l'oxigène par la pointe capillaire *c*, *b*, boule ou cylindre rempli de chlorure de calcium, *à*, boule contenant la matière d'essai, *d*, bouteille de caoutchouc, laquelle étant alternativement comprimée dans la main et gonflée de nouveau, permet d'éliminer l'air de l'appareil et de le remplacer par du gaz oxigène affluant de la cornue. Cela posé, on élève la température en *e*: l'hydrogène, s'il y en a, se combinera avec l'oxigène à un degré de température plus ou moins élevé, et une gouttelette d'eau viendra se condenser en *n*.

4.) *Phosphore.* Tous ses composés communiquent à la flamme une lumière particulière appelée phosphorescente. Les corps qui contiennent de l'antimoine, du tellure ou de l'arsenic développent le même phénomène.

a.) *Phosphate sous forme solide.* Après en avoir fait fondre sur le charbon une petite parcelle mêlée avec de l'acide borique, on enfonce dans la boule un petit bout de fil d'acier un peu plus long que le diamètre de la boule, et l'on fait un bon feu de réduction, il se forme du phosphure de fer qui fond à une température élevée en un globule qu'on retire avec un couteau après avoir brisé le verre refroidi sur une enclume. Il est plus ou moins cassant et offre la couleur du fer. — On met le sel au fond d'un tube de verre scellé par un bout et on l'échauffe pour en chasser l'humidité en le saisissant au moyen de pinces (Pl. 3, fig. 25), dont les branches se trouvent armées de bouchons évidés. On ajoute ensuite du potassium et on élève peu à peu la température jusqu'à ce qu'on aperçoive les vapeurs vertes de ce métal. On laisse refroidir la matière, on le verse hors du tube, et l'on souffle dessus. Il se dégagera une forte odeur d'ail.

b.) *Phosphate en dissolution.* On le précipite au moyen de l'eau de chaux, et l'on traite le corps floconneux ou gélatineux qui se forme, d'après l'une ou l'autre des méthodes ci-dessus; ou bien, si le phosphate est neutre, on le décompose par le nitrate de plomb. Le précipité fondu au moyen du chalumeau prend des facettes cristallines au moment où il se solidifie.

Lorsqu'on fait usage du procédé avec le fil d'acier il est nécessaire d'éliminer les substances qui peuvent opérer la même réaction que l'acide phosphorique. A cet effet on dissoudra le corps à explorer dans de l'acide hydrochlorique, ou bien on le mêlera avec cet acide, on neutralisera la liqueur avec de l'hydrate de deutoxide de fer récent, on la filtrera et on la fera bouillir. C'est le précipité qui se forme durant l'ébullition qu'on examinera au moyen du fil d'acier.

c.) Si le corps d'essai n'est pas à l'état de phosphate on l'y ramènera en le calcinant, avec ou sans le nitre, ou bien on le fera bouillir avec ce sel dans une cuiller formée d'une boule crevée latéralement. (Pl. 3, fig. 20.)

5.) *Arsenic. a.*, *Acides arsénieux ou arsénique solides libres ou combinés à d'autres corps.* Un atome chauffé sur le charbon, jette une odeur d'ail très-intense. Un grain de la matière d'essai mêlé avec du charbon ou mieux avec du tartrate acide de soude et calciné dans une cornue de verre vert, fournira de l'arsenic métallique qui viendra se condenser en *a* sous forme d'un anneau métallique brillant et foncé de couleur, que l'on pourra rassembler davantage et chasser successivement en *b*, *c* (Pl. 3, fig. 26), ou plus loin, en chauffant la base de la cornue jusqu'à fusion de la partie inutile. L'anneau métallique n'en deviendra que plus brillant et plus net. On coupera le tube en *c*, et après avoir promené cette partie devant la flamme du chalu-

mens, on flairera pour s'assurer s'il se dégage une odeur arsénicale.

b.) *Acides arsénieux ou arsénique dissous.* Sursaturez la liqueur avec de l'acide hydrochlorique, filtrez et faites-y passer un courant d'hydrogène sulfuré. Concentrez ensuite la liqueur par l'évaporation. Il se déposera du sulfure d'arsenic qu'il faudra laver et qu'il sera facile de retirer du filtre au moyen de l'ammoniaque caustique. On évaporera la dissolution dans une cuiller de verre, formée en crevant latéralement une boule de verre soufflée à l'extrémité d'un tube (Pl. 3, fig. 20). On y ajoutera ensuite du nitre dans la cuiller et on l'y fera fondre avec le sulfure. L'arséniate de potasse formé pourra être soumis au traitement qui vient d'être décrit.

6.) *Tellure.* Le tellure brûle avec une flamme bleue en dégageant une odeur piquante ou de radis suivant qu'il est pur ou, ce qui arrive ordinairement, mêlé de sélénium. Lorsqu'un corps possède ce caractère il y a lieu d'espérer qu'on y découvrira du tellure. On pulvérise le minerai, on le projette par petites portions dans un bain de nitre fondu dans un creuset de Hesse, et l'on pousse la température jusqu'au rouge. On traite à plusieurs reprises le résultat de la réaction par de l'eau bouillante, et après avoir ajouté aux eaux de lavage du tartrate acide de soude en quantité sensiblement égale à celle du nitre employé, on évapore la liqueur à sec. On calcine ensuite le résidu dans une cornue de verre vert (Pl. 3, fig. 23). Par ce moyen le tellure vient se condenser dans le col de la cornue en gouttelettes très-brillantes qui ne mouillent pas le verre, qui se fondent avant de se réduire en vapeur et conservent leur brillant métallique. L'arsenic se dépose sous forme de cristaux polyédriques, rend une odeur d'ail, se volatilise sans entrer en fusion, continue à se vaporiser une fois qu'on l'a échauffé, et perd son éclat.

Difficilement attaqués par les acides mais facilement par les alcalis, le tellure et l'arsenic donnent par le grillage dans un tube ouvert un oxide blanc diaphane qui vient tapisser les parois du tube. On place la substance en *a* (Pl. 3, fig. 27). Le tube est aplati en *b*. L'oxide de tellure se fond, se globulise et roule sur le verre sous forme de gouttes limpides et incolores. L'oxide d'arsenic se volatilise sans se fondre et sans se conglomérer en gouttelettes. Le premier est floconneux et non cristallin, l'autre est au contraire cristallin.

Dans une cornue de verre vert tout minerai tellurifère exhale du tellure partie à l'état de régule partie sous forme d'oxide.

CHAPITRE III.

ANTIMONIAUX.

Non volatils. — Composés stables. — Solubles dans l'acide hydrochlorique et surtout dans l'eau régale. — Oxidés mais non dissous par l'acide nitrique. — Convertis en sulfates éphémères par l'acide sulfurique.

1.) *Antimoine.* Lorsqu'on échauffe au rouge une parcelle de la matière d'essai triturée avec un grain de sel de cuisine, un peu de peroxide de manganèse et d'acide borique hydraté, le tout enfermé dans une cornue de verre, on obtient en *a* (Pl. 3, fig. 17), une goutte de beurre d'antimoine lequel laisse précipiter du chloro-antimoniate d'oxide d'antimoine par le contact de l'eau.

Chauffé sur un charbon l'antimoine se fond aisément et forme un globule doué d'une incandescence particulière, lequel éclate et produit une étoile brillante lorsqu'on le laisse tomber sur le plancher. L'étain et le bismuth développent un phénomène semblable mais ne présentent pas cette incandescence de l'antimoine. Si le globule étant rouge, on retire le charbon du feu, une fumée blanche d'oxide d'antimoine s'élèvera sous forme d'une colonne dont la base se solidifiera en petits cristaux entrelacés de manière à envelopper le globule d'une voûte pareille au réseau d'une chenille. Si l'antimoine est arsénifère les petits cristaux, nacrés, s'épanouissent en rayons divergents. Lorsqu'au lieu de retirer le globule du feu, on continue à l'échauffer à l'aide du jet minéralogique, il finit par se dissiper entièrement en fumée d'oxide.

Dans le tube ouvert (Pl. 3, fig. 27) l'antimoine se convertit en oxide qui se dépose aux parois du tube, et qu'à l'instar de l'oxide de tellure il est possible de fondre et de volatiliser par la calcination. Mais ce qui distingue cet oxide, c'est qu'il peut laisser une tache sur le verre soit en l'attaquant soit en se transformant en oxide antimonieux infusible et fixe.

Les oxides d'antimoine sont réductibles sur le charbon au moyen du sel de soude, et donnent avec le borax une perle grise de lui.

2.) *Étain.* L'oxide d'étain est infusible et fixe et toujours blanc, il se réduit sans le secours d'aucun réactif au maximum de réduction. Le régule se globulise et recouvre son brillant d'une croûte épaisse d'oxide aussitôt que la flamme commence à devenir oxidante. Le sel de soude facilite la revivification qu'on doit aider encore par l'addition d'un peu de borax, lorsque le minerai contient du tantale ou du fer. Les particules d'étain revivifié entrent avec la soude dans le charbon. On les en retire par la lévigation.

Ces grains sont malléables et donnent sur la pierre de touche un trait blanc reconnaissable au moyen de l'acide nitrique. Ils colorent instantanément en rouge le bain verdâtre de borax et de deutoxide de cuivre. Au feu d'oxidation, ils se dissolvent dans le verre de borax, et si leur quantité relative est considérable, ils en dissipent la forme globulaire et la limpidité. Tout corps stannifère peut aussi faire avec le borax la coque d'œuf. Si l'on applique un grain d'étain à une perle boracique du même métal, celle-ci ne

noircit pas aux points de contact, comme cela s'observe avec le plomb avec lequel on pourrait confondre l'étain

3. *Titane.* Je pulvérise le minerai et après l'avoir fait rougir avec un alcali sur le charbon dans une petite capsule de platine, je le projette avec la capsule dans un tube de verre (Pl. 3, fig. 25) contenant de l'eau. Le titanate se dissout lorsqu'on ajoute de l'acide hydrochlorique à la liqueur et qu'on l'échauffe sans la faire bouillir. La dissolution précipite en jaune orangé la teinture de noix de galle, en jaune le prussiate de potasse lorsqu'elle est pure, ou bien en vert à l'instar du nickel lorsqu'elle renferme des traces de fer. Elle développe une couleur bleue avec le zinc, et ressemble en cela au tungstène, au molybdène et à d'autres substances dissoutes. Les alcalis en précipitant la totalité de l'acide titanique à l'état d'un dépôt de complexion volumineuse qui se dissout dans l'acide hydrochlorique, mais qui perd sa solubilité par la calcination. L'ébullition en précipite aussi l'acide titanique en lui faisant perdre sa solubilité. On rend à l'acide titanique ses propriétés primitives en le calcinant de nouveau avec un alcali.

L'acide titanique seul est infusible et fixe. A chaud il est jaune, refroidi il est blanc. Irréductible par le sel de soude, il y éclabousse et donne un verre qui se cristallise par le refroidissement et dégage une vive lumière.

Le borax dissout l'acide titanique : le verre incolore qui en résulte tourne au blanc soit par le flamber soit spontanément suivant les doses respectives. Au feu de réduction la perle revêt un bleu sombre par le refroidissement

Le bain phosphorique sur la capsule de *Lebaillif* est incolore et limpide à la flamme extérieure et d'un beau violet lilas au feu de réduction. Si l'acide titanique contient du fer ou si l'on ajoute ce métal au bain, la couleur violette se change en un rouge marron qui, de même que le violet, ne se manifeste pleinement qu'à froid. Les acides antimonieux et tungstique ferrugineux, et les oxides de nickel et de cuivre développent des couleurs semblables.

CHAPITRE IV.

[illegible]

Fixes. — Composés stables. — Attaquables par les alcalis et solubles dans ces réactifs. — Ne convertissent pas le fer en acier. — Plus ou moins difficilement solubles dans les acides.

1.) *Tungstène.* Le minerai traité de la même manière que celui de titane avec un alcali ou avec du nitre donne un sel entièrement soluble dans l'eau bouillante, d'où l'acide nitrique précipite un corps blanc qui jaunit par l'ébullition avec l'eau régale (acide tungstique).

Infusible et fixe par lui-même, l'acide tungstique se réduit facilement sur le charbon au moyen du sel de soude.

Avec le borax il donne au feu d'oxidation une perle que le flamber ne peut rendre opaque et qui au feu de réduction devient rouge sanguin par le refroidissement.

La flamme extérieure donne un bain phosphorique incolore et la flamme intérieure en fournit un du bleu le plus pur. Le fer change cette couleur en rouge marron. Ce n'est qu'à froid que ces couleurs se manifestent en entier

2.) *Molybdène.* Traité de la même manière, le minerai est susceptible de donner avec l'eau une dissolution, d'où ni les acides ni les alcalis ne précipitent rien, mais qui développe une belle couleur bleue avec une lame de zinc.

L'acide molybdique s'infiltre dans le charbon en se réduisant.

Avec le borax il se change dans la flamme extérieure en un verre incolore et transparent. Avec le sel de phosphore et dans le maximum de réduction le bain est noir à chaud mais limpide et vert émeraude à froid. Il fait effervescence avec le sel de soude et donne un verre limpide qui tourne au blanc par le flamber.

3. *Aluminium.* L'alumine pure ou même engagée dans la plupart de ses combinaisons donne avec une dissolution de nitrate de cobalt et au moyen d'une insufflation énergique, une belle couleur bleue d'outre-mer qu'un renfort de dissolution rend plus foncée sans nuire à sa beauté, et qu'on n'aperçoit bien qu'à la lumière du jour après le refroidissement de la matière. Si l'échantillon à explorer était trop dur pour absorber le réactif, on le réduirait par la lévigation en une bouillie dont on emploierait une goutte sur le charbon. Il va sans dire qu'il ne faut tenter cette expérience qu'après avoir éliminé de l'échantillon les oxides métalliques et toutes les substances qui par leur couleur propre masqueraient celle développée par la dissolution de cobalt. Il faut en outre que cette dissolution soit pure et que la température atteigne l'incandescence la plus vive sans faire fondre la matière d'essai. Autrement la réaction perdrait sa qualité de caractère distinctif.

Seule ou avec les flux l'alumine se comporte à peu près comme les oxides de tantale, de zinc et de cadmium, la silice, la glucine, l'yttria, la zircone, la chaux, la baryte, la strontiane, la magnésie et la thorine. Voici le parallèle de ces réactions.

Seuls ces corps n'éprouvent pas de changement sous l'influence du chalumeau. La *zircone* et la *chaux* jettent une vive lumière, la *baryte* et la *strontiane* entrent dans le charbon, leurs carbonates donnent un verre limpide qui prend l'aspect d'un émail blanc par le refroidissement. L'*oxide de zinc* jaunit à chaud et celui de cadmium brunit.

Le *sel de soude* y est généralement sans action, la seule *silice* s'y dissout avec effervescence et donne une perle limpide. L'*alumine* et l'*oxide de tantale* donnent avec ce sel, la

première un composé infusible et le second un simple mélange.

La *Baryte* et le *carbonate de strontiane*, fondent et entrent dans le charbon, les *oxides de zinc* et de *cadmium* sont réductibles sur le charbon au moyen de sel de soude.

Avec le *borax* ils donnent un verre transparent ou diaphane qui tourne au blanc de lait ou prend l'aspect d'un émail blanc soit par le flamber soit par l'addition d'un excès de matière. La *silice* cependant donne une perle qui est toujours transparente, et celles fournies par l'*alumine* et la *thorine* ne revêtent un blanc de lait que par l'addition d'une forte dose de matière à la fonte limpide.

Le *sel de phosphore* produit les mêmes effets excepté sur l'*alumine*, qui reste limpide, et sur *la chaux*, *la baryte*, la *strontiane* et *l'oxide de tantale*, qui ne deviennent opaques que lorsqu'on les emploie en grand excès et par le refroidissement. Dans ce cas la partie non fondue acquiert une demi-transparence par *l'oxide de tantale*, comme la silice et l'alumine que la fonte ne peut plus dissoudre.

4.) *Vanadium* et *chrome*. Leurs caractères pyrognostiques ressemblent à ceux de l'urane. En effet, tous trois donnent avec le borax et avec le sel de phosphore une couleur verte qui varie depuis le vert-pré le plus tendre jusqu'au vert-paille sale. Le vanadium se distingue en ce que son bain boracique est brun à chaud et ne tourne au vert qu'au refroidissement, et que ce bain jaunit dans la flamme oxidante. Le sel de soude ne réduit pas leurs oxides à l'état métallique. Au maximum d'oxidation la perle sodique est orangée à chaud et jaune à froid pour le vanadium et le chrome, au maximum de réduction elle est verte. L'urane ne se combine pas avec ce fondant.

Traités par le nitre dans une capsule de platine le vanadium et le chrome sont seuls dissous par l'eau. Les dissolutions neutres ou alcalines sont jaunes, et cette couleur devient rouge par l'addition d'un acide. Les couleurs dues au chrome ne se modifient ni avec le temps ni par une température élevée, tandis qu'un repos de quelques heures ou une chaleur de 100° rend incolores les vanadates dissous ou plongés dans un liquide qui n'y exerce pas d'action.

L'infusion de noix de galle colore les vanadates en noir ou plutôt en bleu très-foncé. Les sels de plomb et les protosels de mercure y donnent, les premiers un précipité jaune gélatineux qui au bout de quelques heures blanchit et se contracte, et les seconds un précipité peu considérable et une dissolution orangée qui s'éclaircit en conservant sa couleur.

L'infusion de noix de galle précipite les chromates en brun, les sels de plomb les précipitent en jaune et les sels de mercure en rouge. Ces couleurs sont stables.

—

CHAPITRE V.

CARBONIDES.

Fixes et infusibles. — Durs. — Cassans. — Insolubles dans la plupart des menstrues. — Attaqués par les alcalis mais peu ou point par les acides. — Convertissent le fer en acier.

1.) *Tantale*. En calcinant le minerai pulvérisé avec du nitre dans une petite capsule de platine, on obtient un bain parfaitement fondu qui, traité par l'eau (Pl. 2, fig. 23), fournit une dissolution incolore, d'où l'acide nitrique précipite une poudre blanche, laquelle ne jaunit pas par l'eau régale et ne bleuit pas par le contact d'une lame de zinc ou d'étain.

2.) *Carbone*. Tous les carbonates font effervescence avec les acides.

Dans la cornue adaptée à l'appareil A (Pl. 2, fig. 19), j'introduis le carbonate lorsque la caléfaction suffit pour le décomposer, ou bien le carbonate mêlé avec de l'acide borique, si cette décomposition exige le concours d'un acide, ou enfin le corps carbonifère mais non carbonaté, mélangé avec du peroxide de manganèse ou du deutoxide de cuivre. Cela fait, je scelle la cornue sans échauffer le mélange, j'amorce ensuite avec du sous-acétate de plomb, et je procède au dégagement de l'acide carbonique. Ce gaz précipitera en blanc le réactif employé.

On peut faire la même expérience au moyen d'une boule entre deux pointes et crevée latéralement en entonnoir (Pl. 3, fig. 28), l'une des pointes faisant l'office de cornue. Après avoir enfermé la matière à calciner dans la cornue, je trempe un tube capillaire dans une dissolution de sous-acétate de plomb, afin de puiser une goutte de ce réactif que j'instille ensuite dans la gorge de l'appareil en soufflant à l'autre extrémité du tube capillaire.

3.) *Bore*. Après avoir mêlé une partie de spath-fluor, réduit en poudre très-fine par la lévigation, avec quatre parties et demie de bisulfate de potasse sec, on ajoute à la masse un poids égal de la matière d'essai préalablement triturée, l'on humecte légèrement le tout, on le fixe sur le crochet du fil de platine, et on l'échauffe au moyen du chalumeau en le tenant dans la pointe de la flamme bleue du jet minéralogique. La masse fond, se boursoufle et s'entoure d'un beau feu vert si elle contient du bore, mais ce phénomène passe très-rapidement et ne peut être reproduit une seconde fois.

On peut aussi procéder à l'investigation du bore au moyen de l'expérience suivante. Triturez la matière à examiner avec du spath-fluor et ajoutez-y dans un creuset de platine de l'acide phosphorique ou sulfurique suivant qu'en vertu de sa cohésion, la matière est plus ou moins difficile à attaquer. Je recouvre le creuset d'un feutre noir à la concavité duquel sont suspendues deux gouttes, l'une d'eau et l'autre d'hy-

drofluate de fluorure de silicium en dissolution concentrée. Cela fait, j'élève la température du fond du creuset : il se dégagera de l'acide fluoborique qui donne un précipité blanc dans l'un et l'autre des réactifs employés.

Les borates dissous, laissent précipiter des paillettes d'acide borique lorsqu'on y mêle de l'acide sulfurique. En évaporant la liqueur acide et la faisant digérer avec de l'alcool, on donne à ce combustible la propriété de brûler avec une flamme verte, toujours sensible, surtout vers la fin.

4.) *Silicium*. Tout corps silicifère traité par le nitre comme on vient de le prescrire pour le tantale, puis par l'eau régale dans un tube de verre, donne une dissolution laquelle, évaporée à sec et reprise par l'eau, abandonne la totalité de la silice sous forme de poudre blanche insoluble.

Exposés avec le sel de soude au maximum de température sur le fil de platine, les silicates se boursouflent considérablement, et donnent après la despumation une perle toujours diaphane dont la couleur trahit la base unie à chaque silicate. Ainsi le manganèse développe une couleur violette, le fer fournit un verre rouge ou vert, le cobalt, un beau bleu, le cuivre une perle bleue verdâtre, verte ou rouge, etc.

Qu'on broie la matière à explorer avec du spath-fluor, qu'on introduise le mélange dans un creuset de platine peu large mais long avec de l'acide phosphorique ou sulfurique suivant la cohésion de la matière d'essai, qu'on suspende une goutte d'eau à la concavité du couvercle et qu'on l'adapte sur le creuset. Cela posé, lorsqu'on échauffe le fond du creuset, il se dégage de l'acide fluosilicique qui forme un précipité blanc gélatineux avec la goutte d'eau. On distinguera ce dépôt d'avec celui produit dans les mêmes circonstances par l'acide fluoborique, en évaporant la liqueur dans le couvercle. Si le corps proposé est un borate, le précipité disparaîtra avec la liqueur et il n'en restera plus de trace; si l'on a opéré sur un corps silicifère, le dépôt persistera après la dessiccation. On pourrait aussi, comme dans la recherche du bore, recouvrir le creuset d'un feutre tenant en suspension une goutte d'eau et une goutte d'hydrofluate de fluorure de silicium. L'acide fluosilicique développé par la réaction du mélange, troublerait la goutte d'eau mais non celle d'hydrofluate de fluorure de silicium. Si le corps qu'on veut analyser était à la fois bori-et silicifère, on sent qu'à l'aide de ce qui précède il serait possible de démontrer la présence de l'une et de l'autre matières. Mais en opérant sur un pareil échantillon, on peut toujours être sûr que le silicium ne se dégage qu'après l'expulsion totale du bore.

5.) *Iridium et rhodium*. Par le grillage à l'air ils sont susceptibles de s'oxider à une certaine température et de se revivifier à une autre. Le nitre les attaque et forme de l'iridate de potasse avec l'iridium et de l'oxide avec le rhodium. L'eau ne dissout qu'une partie de l'iridate et ne touche pas à l'oxide de rhodium. En traitant ces produits par l'acide hydrochlorique, on obtient une liqueur rougeâtre avec l'oxide de rhodium, et une dissolution semblable au caméléon minéral avec l'iridate de potasse. Les couleurs développées ne sont cependant pas si intenses que celle du caméléon qui du reste se distingue par la couleur verte qu'il prend sur les bords de la capsule de platine. L'iridate de potasse colore ces bords en jaune bois.

Le bisulfate de potasse dissout le rhodium et fournit un sel soluble dans l'eau. L'iridium ne jouit pas de cette propriété.

Le zinc précipite ces deux corps de leurs dissolutions, sous forme de poudres noires, à l'état élémentaire.

SECTION II.

Métaux,

Ou corps dont les combinaisons avec l'oxigène sont plutôt basiques qu'acides.

CHAPITRE PREMIER.

MÉTAUX NOBLES.

L'or, le platine, le palladium et l'argent sont appelés métaux nobles à cause de leur rareté et parce qu'ils réunissent les qualités précieuses des métaux, savoir la plus grande ductilité et le plus bel éclat, à la propriété de résister opiniâtrément aux agens qui détruisent les autres métaux. La rareté du rhodium et de l'iridium, leur inaltérabilité, leur présence constante auprès du platine et du palladium dans la nature, et nous devons le dire aussi, leur analogie avec ces corps les ont fait ranger pendant long-temps parmi les métaux nobles. Ils servent dans la classification actuelle d'intermédiaire entre les métalloïdes et les métaux.

L'or et l'argent sont fusibles dans les forges ordinaires, le platine et le palladium ne se fondent qu'au chalumeau à gaz oxigène et hydrogène. Le palladium s'irise à une température inférieure au rouge comme l'acier, mais au rouge l'irisation se dissipe et le métal reprend son éclat primitif. Ce qui distingue en outre le palladium réduit c'est qu'étant chauffé avec du soufre il fond immédiatement et se ramasse en un globule d'où une caléfaction prolongée élimine de nouveau le soufre absorbé. Le platine entre aisément en fusion avec l'arsenic et le zinc; il en résulte des alliages très-fusibles, très-cassans. Par le grillage on peut volatiliser la plus grande quantité de l'arsenic. L'alliage avec le zinc est très-brillant.

L'argent et le palladium sont attaqués et dissous par l'acide nitrique et à la chaleur de l'ébullition par l'acide sulfurique. L'eau régale les attaque également en dissolvant le palladium et

convertissant l'argent en chlorure insoluble. Les dissolutions de palladium sont roses.

L'or et le platine ne sont dissous que par l'eau régale; le platine ne l'est généralement que dans cette eau concentrée et bouillante.

Traité par le borax dans une capsule de *Lebaillif* l'argent se fond et s'entoure d'une auréole opaline, s'aplatit en refroidissant, et présente des ramifications dendritiques. Tout minéral argentifère donne un bouton d'argent lorsqu'on l'échauffe avec du nitre dans une capsule pareille.

Les matières aurifères développent avec le borax, sous un bon feu de réduction, un bouton d'or entouré d'une belle couleur pourpre.

Pour peu que l'argent contienne d'or, le bouton de retour qu'il fournit au bain boracique n'est plus cristallin mais parfaitement arrondi.

Les autres métaux nobles ne présentent pas des caractères particuliers avec les fondans si ce n'est ceux que nous ferons connaître ci-après.

Relativement à l'emploi des vases de platine dans les expériences chimiques, on peut poser les deux règles suivantes qui s'appliquent aussi aux autres métaux nobles.

Tous les corps simples libres ou susceptibles de le devenir par l'effet de la réaction des divers élémens du mélange que l'on traite, perforent le platine.

Toutes les substances acides ou basiques peuvent êtres traitées dans les vaisseaux de platine, ainsi que toutes les substances salines lorsque ce traitement se fait isolément ou lorsque, par l'action réciproque des élémens acides, basiques ou salins, il peut y avoir échange des corps électro-positifs ou des bases. Au contraire, il faut éviter l'emploi des vaisseaux de platine chaque fois qu'on traite deux corps basiques, acides ou salins, et qu'un échange réciproque de leurs élémens électro-positifs ne peut s'effectuer, comme dans les corps isomorphes, par exemple. C'est ainsi que ni la potasse, ni la soude, ni la lithine n'attaquent le platine, lorsqu'ils sont seuls, tandis qu'un mélange de potasse et de soude, de lithine et d'un atome de potasse ou de soude opère la corrosion du métal dont il s'agit. C'est ainsi que les acides n'attaquent le platine que lorsqu'ils sont à deux. C'est encore pour ces motifs qu'il faut s'abstenir de traiter dans les vases de platine les sels ammoniacaux par un acide, ou bien les sels acides, ou enfin deux sels qui n'exercent pas d'action l'un sur l'autre.

Les métaux qui font l'objet du présent article changent de propriétés lorsqu'ils viennent à s'unir entre eux.

En effet, le platine, par exemple, est dissous par l'acide nitrique, lorsqu'il est allié à une suffisante quantité d'argent; au contraire, l'argent uni à une suffisante quantité d'or n'exerce plus d'action sur l'acide nitrique.

De même le rhodium et l'iridium, tels qu'on les rencontre dans la nature, c'est-à-dire, en combinaison avec le platine, le palladium et d'autres métaux, se dissolvent dans l'eau régale. Qu'on traite le minerai de platine successivement par l'acide nitrique et par l'eau régale faible, et par cette eau concentrée et bouillante afin de le dépouiller d'abord du mercure et ensuite de l'or et d'autres métaux qu'il contient, et d'obtenir finalement une dissolution composée principalement de platine, de palladium, de rhodium et d'iridium, on pourra séparer le platine et l'iridium de la liqueur au moyen d'une dissolution de sel ammoniac. En calcinant le précipité et le faisant digérer dans l'eau régale, le platine seul se dissoudra. Quant au palladium et au rhodium de la liqueur filtrée on précipitera le premier de ces deux métaux par le cyanure de mercure, et l'on obtiendra l'autre en combinaison isolée en ajoutant de l'acide hydrochlorique à la liqueur pour décomposer le cyanure de mercure en excès, et ensuite du sel marin, évaporant à sec et lavant la masse à l'alcool, qui laisse le rhodium à l'état de chlororhodate de chlorure de sodium.

Les détails de cette analyse sont excessivement compliqués. Heureusement que les besoins des arts ne réclament que des procédés plus simples et plus sûrs, attendu qu'on y considère seulement les alliages d'argent avec les métaux communs ou d'or avec l'argent et les métaux communs.

Considérons d'abord un alliage d'argent avec le cuivre ou avec d'autres métaux communs. On en dissoudra un gramme dans l'acide nitrique et l'on précipitera l'argent de la liqueur à l'aide d'une dissolution titrée de chlorure de sodium. La quantité de cette dissolution nécessaire pour opérer la précipitation complète de l'argent fera connaître exactement la teneur de l'alliage en argent.

Une autre méthode moins subtile et moins expéditive est la suivante. Après avoir introduit dans la mouffle du fourneau d'essayeur une petite coupelle d'os on y place un gramme de l'alliage et cinq grammes de plomb purifié. Le plomb se fondra avec l'alliage, se convertira en oxide qui déterminera l'oxidation du cuivre, et s'infiltrera avec ce dernier dans la coupelle. Il restera un bouton d'argent pur qui présentera immédiatement après le départ des métaux étrangers une incandescence particulière, instantanée, et connue sous le nom de fulguration ou d'éclair, et qui au moment où l'on en approche un corps froid est projeté en partie dans la coupelle et même au dehors par suite du dégagement brusque de l'oxigène que l'argent absorbe à une haute température et abandonne en se refroidissant. Ce phénomène porte le nom de rocher. Un millième d'or allié à l'argent l'empêche de s'opérer.

Cette expérience se fait très-bien en petit au moyen du chalumeau et de petites coupelles préparées pour cet usage.

La méthode de la coupellation convient

aux alliages aurifères. Seulement il faut employer trois fois plus de plomb que pour les alliages argentifères. Si l'or était allié avec de l'argent il restera un bouton de retour qu'on devra traiter par l'acide nitrique bouillant pour le dépouiller de l'argent. Toutefois cet acide n'agit bien que lorsque l'or est allié à environ trois fois son poids d'argent. On s'arrangera donc de manière à établir ces proportions relatives. L'or ne roche jamais.

On peut conserver les coupelles dans lesquelles on a fait des essais et les comparer avec celles qui ont servi aux expériences qu'on vient de faire. La couleur de la coupelle fait connaître la nature et les quantités des métaux absorbés. Les alliages de platine, de palladium, de rhodium et d'iridium sont aussi susceptibles de coupellation mais ne fournissent plus de bouton fondu.

Les deux méthodes ci-dessus donnent des résultats précis. En voici quelques-unes dont les indications ne sont qu'approximatives.

On a une collection d'aiguilles de différens titres bien connus à partir de l'argent pur, par exemple, jusqu'au cuivre également pur. On en choisit une et l'on en trace une ligne sur la pierre de touche à côté d'un trait formé préalablement au moyen de la pièce d'essai. Si la couleur des deux traits est identique le titre de l'alliage à explorer ne diffère pas de celui de l'aiguille de comparaison, il est donc connu. Si la teinte des deux lignes n'est pas la même on choisit une autre aiguille plus ou moins riche selon la blancheur du trait fourni par celle employée en premier lieu, et l'on continue ainsi jusqu'à ce qu'on soit arrivé de proche en proche à une aiguille capable de donner un trait de même couleur que celui de la pièce qu'il s'agit de titrer.

Une autre méthode est fondée sur la propriété que manifestent deux alliages séparés par une rondelle de drap imbibée d'un acide faible, et communiquant avec les extrémités respectives du multiplicateur de *Schweiger*. Lorsque les deux alliages sont de même valeur, l'aiguille du multiplicateur ne sera pas troublée; dans le cas contraire elle déviera de sa position naturelle. Cela posé, qu'on se procure différentes plaques de comparaison à des titres qui allient de l'argent pur au cuivre également pur, et qu'on en essaie une au multiplicateur avec l'alliage à examiner, réduit en plaque de même surface. Si l'aiguille ne trébuche pas, le problème proposé se trouve résolu : si elle oscille il faut opérer avec une autre plaque de comparaison.

Enfin *Lebaillif* a imaginé le procédé suivant. Après avoir fait fondre du borax dans une petite capsule de terre de pipe fixée sur le charbon avec du borax, il introduit dans le bain un fragment de l'alliage gros comme un grain de moutarde et le soumet à un bon feu d'oxidation. L'alliage se fondra, tout ce qui peut absorber de l'oxigène se convertira en oxide qui se dissoudra dans le flux et lui communiquera une couleur particulière qui fera juger de la nature et de la quantité des métaux oxidés. L'argent restera au milieu du fondant sous forme de bouton arrondi qui s'aplatit sans changer d'aspect en se solidifiant, et présente alors des rudimens de cristallisation perceptibles à l'œil. Supposons qu'on ait fait plusieurs essais semblables sur des alliages titrés, et qu'on ait conservé les résultats des diverses expériences en collant les capsules sur un carton encadré et recouvert d'une glace pour les préserver contre l'humidité et la poussière. L'on aura de cette manière un tableau où il sera facile de trouver un essai d'un ton semblable à celui de l'échantillon sur lequel on vient d'opérer, et au moyen duquel on résoudra ainsi la question proposée.

Nous avons supposé qu'on a soumis à l'expérience des alliages d'argent, mais les mêmes méthodes s'appliqueraient également *mutatis mutandis* à d'autres alliages précieux. On peut soumettre à l'action des acides les traits formés sur la pierre de touche par divers métaux. Ainsi, un trait d'or sera dissipé par l'eau régale, un trait d'argent le sera par l'acide nitrique et deviendra laiteux par l'addition d'un peu d'acide hydrochlorique. Quant au procédé de *Lebaillif*, il ne s'applique pas seulement aux essais que nous venons de décrire mais encore à toutes les expériences que l'on fait au chalumeau à l'aide des flux. La méthode des tableaux fournit un excellent moyen de rendre intuitifs les résultats des nombreuses analyses exécutées au chalumeau sur les substances minérales, résultats qui sont consignés dans le Traité de *Berzélius* sur l'emploi du chalumeau.

CHAPITRE II.

MÉTAUX COMMUNS.

1.) *Mercure*. On découvre aisément le mercure en dissolution. A cet effet l'on n'a qu'à laisser tomber une goutte de la liqueur sur une pièce d'or et y tremper un objet en cuivre. Le mercure devenu libre en vertu de l'électropositivité du cuivre, amalgame l'or et y produit une tache blanche. Le même métal en combinaison solide doit être rendu libre et volatilisé dans une cornue de verre. Les oxides de mercure se réduisent par la simple calefaction, d'autres composés mercuriels exigent pour la revivification du métal le contact d'un autre corps à une haute température. Ainsi la calcination d'un mélange de sulfure de mercure et de chaux dans une cornue (Pl. 2, fig. 23) donne du mercure qui vient se condenser dans le col, et se reconnaît à ses propriétés physiques et chimiques.

2. *Cuivre*. Tout minerai de cuivre traité par le sel de soude sur le charbon à une haute température donne pour résidu un ou plusieurs grains de cuivre qui d'ordinaire s'infiltrent dans le char-

bon, dont on les débarrasse par la trituration et les lavages. Si le corps cuprifère contenait une très-grande quantité d'autres substances il faudrait préalablement éliminer celles-ci autant que possible. Ainsi on commencerait par calciner avec un excès de nitre les scories cuprifères, par exemple, afin de rendre solubles les matières siliceuses et de suroxider le fer. On pulvériserait ensuite la fonte et on l'épuiserait par l'eau bouillante. Ce serait la partie insoluble qui devrait être traitée par le sel de soude.

Le cuivre se fond aisément sur le charbon, présente l'aspect métallique, se ramasse en globule et se recouvre, en refroidissant, d'une couche obscure. Trempés dans une bouillie de sel ammoniac le cuivre et ses composés colorent en vert ou en bleu la flamme si l'on vient à les échauffer au moyen du jet minéralogique.

Au feu d'oxidation les bains boracique et phosphorique de cuivre se manifestent par la belle couleur verte qu'ils prennent en refroidissant. Cette couleur passe au rouge marron dans la flamme de réduction. Ces deux effets peuvent être produits de suite au moyen du nitre et de l'étain respectivement.

Si l'on plonge un fil de fer dans une dissolution de cuivre la totalité de ce métal s'y déposera en cristaux au bout de quelques minutes. Dès lors on n'aura plus qu'à tremper ce fil dans une bouillie de sel ammoniac pour lui communiquer la vertu de colorer en vert ou en bleu la flamme du chalumeau. La moindre trace de cuivre se trahit ainsi dans une liqueur telle que le vin par exemple.

L'ammoniaque fournit avec les mêmes dissolutions un beau bleu céleste, et le prussiate jaune de potasse les précipite en rouge marron.

Le cuivre laisse sur une pierre de touche un trait rougeâtre susceptible de se dissoudre dans l'acide nitrique et de donner la flamme bleue ou verte du cuivre au moyen du fil de fer et du sel ammoniac.

3.) *Plomb et bismuth.* Les sels de plomb, de bismuth et de zinc, aussi bien que leurs oxides, jaunissent au feu, mais reprennent leur blancheur primitive en refroidissant. L'oxide de zinc est infusible et irréductible au chalumeau. Ceux de plomb et de bismuth sont au contraire fusibles et fournissent aisément un globule métallique sur le charbon soit qu'on les traite seuls soit qu'on les échauffe avec le sel de soude au feu de réduction. Les corps bismuthifères se distinguent surtout par la facilité avec laquelle on parvient à en retirer du bismuth élémentaire. Le bismuth et le plomb entrent en fusion à une température peu élevée et se convertissent en oxides dans la flamme extérieure sans se dissiper en fumée. Les globules de l'un et de l'autre de ces métaux portés à l'incandescence et retirés immédiatement du feu se recouvrent d'une couche d'oxide. Le phénomène se produit moins fortement avec le plomb qu'avec le bismuth. Ce métal n'est pas plus tôt éloigné de la flamme qu'il recouvre son brillant à l'instar de la troisième membrane de la paupière d'une poule. Aucun corps ne présente une propriété semblable. Le plomb est malléable, le bismuth ne l'est pas. Le plomb est attaqué par les acides mais avec infiniment moins de véhémence que le bismuth. Leurs oxides donnent avec les flux un verre légèrement jaunâtre à chaud, incolore à froid, mais qui à la flamme intérieure ou par l'addition d'une petite parcelle d'étain prend une teinte noir ou brun opaque provenant de l'interposition de parcelles métalliques réduites.

4.) *Zinc et cadmium.* Tous deux volatils, ils donnent des oxides infusibles et fixes. Sur le charbon ils se fondent sans se conglomérer et se recouvrent d'une couche d'oxide plus ou moins épaisse. Le métal volatil retenu avec force dans cette enveloppe solide la crève souvent, brûle avec une flamme bleue qu'on nomme *flamme de zinc*, et laisse sur le charbon la petite enveloppe qui prend l'aspect singulier de la coque d'une chrysalide.

L'oxide et les sels de zinc sont jaunes à chaud et blancs à froid, tandis que l'oxide et les sels de cadmium sont bruns à chaud et jaunes à froid.

Volatils à la température nécessaire pour les réduire on ne saurait les revivifier par la voie sèche si ce n'est en vase clos. A cet effet on les mêle avec du charbon ou mieux avec du tartrate acide de soude et on les introduit dans une cornue de verre vert (Pl. 3, fig. 23) où on les échauffe fortement. Les régules viendront se condenser dans le col sous forme de gouttelettes brillantes faciles à reconnaître comme on va le voir. En effet celles du zinc sont arrondies tandis que celles du cadmium sont aplaties et mouillent le verre. Les grains de zinc et de cadmium sont bronzés, les premiers à chaud et les autres à froid, ce qui établit une différence entre eux et ceux du tellure qui conservent toujours leur brillant métallique. En outre les globules de zinc sont entourés d'une auréole brune et ceux du cadmium d'un anneau jaune.

Avec les flux les corps zincifères ou cadmifères se comportent à l'instar de la glucine ou des terres proprement dites, sauf les modifications qui résultent de leur réductibilité à la flamme intérieure.

Par la voie humide on peut séparer les deux métaux en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers la liqueur rendue acide, ce qui précipite le cadmium, ajoutant ensuite à la liqueur filtrée de l'ammoniaque, le zinc se déposera en même temps que d'autres métaux dont on le débarrasse à l'aide d'un grand excès du corps précipitant qui le dissout.

D'ailleurs si l'on plonge une lame de zinc dans une dissolution de cadmium, ce métal viendra s'y déposer à l'état élémentaire.

5.) *Urane.* Nous avons vu qu'il jouit des mêmes caractères pyrognostiques que le chrome et

le vanadium dont il se distingue par son insolubilité dans l'eau après avoir été traité par le nitre. Pour le dissoudre on ajoute de l'acide nitrique à l'eau (Pl. 3, fig. 25). Le prussiate de potasse le précipite en rouge de ce menstrue.

6.) *Nickel.* Son oxide se dissout par la fusion dans les flux et leur donne une couleur marron plus ou moins foncée qui s'évanouit en grande partie par le refroidissement. Au feu de réduction le bain prend un œil grisâtre par l'interposition de particules métalliques. Avec le sel de soude il se réduit aisément sur le charbon en petites particules blanches, brillantes, attirées avec force par l'aimant et infusibles, qui d'ordinaire s'infiltrent dans le charbon mais qu'on retrouve après l'ablution du sel de soude et du charbon. Les dissolutions hydrochloratées ou nitratées de nickel développent un beau bleu céleste avec l'ammoniaque, comme celles de cuivre dont elles se distinguent par le précipité verique y produit le prussiate de potasse et par la propriété qu'ils possèdent de déposer sur un fil de fer décapé de l'oxide de nickel, lequel, trempé dans une bouillie de sel ammoniac, ne développe pas de flamme chlorique. Les dissolutions acides de nickel comme celles de cobalt ne sont pas précipitées par l'hydrogène sulfuré, tandis que les dissolutions basiques ou neutres contenant un sel d'ammoniaque donnent un précipité noir insoluble dans un excès du corps précipitant, avec l'hydrosulfate d'ammoniaque. Le fer partage seul ces propriétés avec le nickel et le cobalt. Néanmoins le précipité qu'il fournit revêt un rouge brun en s'oxidant par le contact de l'air.

7.) *Cobalt.* Quelques atomes de ce corps suffisent toujours pour colorer les flux en bleu d'amaranthe qui du reste conservent leur transparence. Ses minerais se dissolvent avec la plus grande facilité dans le sel de soude, et fournissent par la réduction un globule d'un gris cuivré, fragile, magnétique.

8.) *Manganèse et fer.* Dans les essais pyrognostiques on soupçonne la présence du manganèse, lorsqu'une substance chauffée avec un corps alcalin, avec du carbonate de potasse par exemple, dans une capsule de platine, donne une couleur verte bien prononcée. Le fait est confirmé si en mettant sur la matière une goutte d'acide sulfurique étendu d'eau, elle prend une teinte rosée.

Le bain boracique ou phosphorique de manganèse est transparent et couleur d'améthyste au feu d'oxidation, et incolore au feu de réduction. La production de ces phénomènes est favorisée par l'application d'un cristal de nitre et d'un fil d'étain respectivement.

Le bain boracique ou phosphorique de fer prend au feu d'oxidation une couleur jaunâtre qui s'évanouit par le refroidissement. Au feu de réduction, la matière, presque incolore à chaud, devient vert bouteille clair en refroidissant.

D'où il résulte que le fer et le manganèse se découvrent successivement dans un même bain. En effet, lorsqu'au feu d'oxidation il revêt un bleu violacé, cette réaction trahit la présence du manganèse. Qu'on ramène alors le bain coloré au maximum de réduction et qu'on l'y maintienne un temps suffisant pour détruire la couleur due au manganèse et faire paraître celle du fer, le bain prendra un ton vert bouteille plus ou moins léger. Si le fer est en abondance, le seul changement du bain lors de son passage d'une haute température à celle de sa congélation le dénoterait suffisamment.

Contre-épreuve. Je traite par exemple des cendres végétales dans une capsule de platine avec du nitre. J'observe les bords de la capsule, leur couleur verdâtre décèlera la présence du manganèse. Je plonge la capsule dans de l'eau (Pl. 3, fig. 25) qui a bouilli. Le caméléon se dissoudra. Le résidu sera magnétique. Je le traite par l'acide hydrochlorique, j'évapore la dissolution à siccité, et je la reprends par de l'eau. La nouvelle dissolution, qui contiendra le fer, sera précipitée en bleu par le prussiate jaune de potasse, et en rouge de sang par le sulfocyanure de potassium et de fer.

Le sel de soude donne du caméléon avec l'oxide de manganèse mais n'opère pas la revivification du métal. Le fer est au contraire réduit avec la plus grande facilité au moyen de ce fondant et sur le charbon.

9.) *Cérium.* Il donne avec les flux la même réaction que le fer au maximum d'oxidation; mais la couleur des bains est orangée à chaud et non jaune plus ou moins sale comme cela s'observe avec le fer. D'ailleurs le feu de réduction ne donne pas non plus de couleur bouteille. Au contraire, il rend le verre incolore. En outre le sel de soude n'y exerce aucune action. Enfin traité par le nitre il donne comme le fer une matière insoluble dans l'eau mais soluble dans l'acide nitrique qui est sans action sur le fer dans les mêmes circonstances.

CHAPITRE III.

MÉTAUX ALCALINS ET TERREUX.

Leurs oxides jouissent de la basicité au suprême degré et se divisent en alcalis, terres alcalines et terres proprement dites. Les alcalis sont solubles dans l'eau, ainsi que leurs carbonates et la plupart de leurs sels, les terres alcalines sont légèrement solubles dans ce menstrue, mais leurs carbonates ne s'y dissolvent pas, quant aux terres proprement dites elles sont aussi insolubles dans l'eau que leurs carbonates; elles se distinguent du reste des autres oxides métalliques par leur tenue à l'égard des flux comme il a été dit à propos de l'aluminium.

Les alcalis ne se dissolvent pas seulement dans l'eau mais encore dans l'alcool. Ils ont une saveur urineuse, lixivielle, dissolvent et détruisent les matières animales, même la

peau vivante, propriété qui leur a valu l'épithète de caustiques, et changent les couleurs végétales, telles que le sirop de violettes et la teinture de tournesol rougi, la première en vert et la seconde en bleu.

Les métaux alcalins sont le potassium, le sodium et le lithium. C'est principalement par leurs oxides qu'ils se caractérisent. La potasse et la soude mêlées avec du chlorure de manganèse bien pur et introduites dans un bain d'acide borique développent au feu d'oxidation la couleur violette due au manganèse. La lithine traitée de la même manière ne donne pas de couleur manganésique.

La lithine se distingue encore de la soude et de la potasse par le peu de solubilité de son carbonate et par la propriété qu'elle a d'attaquer le platine lorsqu'on y mêle quelques atomes de potasse ou de soude et par la flamme rouge carmin que donnent ses dissolutions spiritueuses. La potasse est le seul de ces trois alcalis dont les dissolutions soient précipitées par l'acide chlorique oxigéné, par le chlorure de platine et par l'hydrofluate de fluorure de silicium. La potasse ou ses sels colorent en bleu le bain boracique d'oxide de nickel pur, la soude ou ses sels n'altèrent pas la couleur brune de ce bain.

Les alcalis terreux sont la chaux, la baryte, la strontiane et la magnésie. Ils ont la propriété de donner des dissolutions aqueuses légèrement caustiques qui verdissent un peu le sirop de violettes et ramènent au bleu le tournesol rougi par un acide. Deux tiers de sulfate de chaux, de baryte ou de strontiane chauffés fortement au moyen du chalumeau avec un tiers de spath fluor bien cristallisé, produisent immédiatement une perle qui, pour la chaux est limpide et incolore à toutes les températures, pour la baryte perd en refroidissant le peu de limpidité qu'elle présente à chaud, et pour la strontiane perd également sa transparence et produit en sus des boursouflures mamelonnées.

Quelque grande que soit l'analogie entre la baryte, la strontiane et la chaux, ces corps, ainsi que leurs composés, se distinguent sous bien des rapports par la voie humide aussi bien que par la voie sèche. Chauffée au rouge dans le gaz oxigène, la baryte absorbe ce gaz, mise en contact à l'état anhydre avec de l'acide sulfurique concentré, elle s'y combine avec ignition. La strontiane et la chaux n'absorbent pas l'oxigène à une température élevée et ne prennent pas feu par le contact de l'acide sulfurique. Le carbonate et l'hydrate de baryte sont inaltérables au feu, ceux de strontiane et de chaux s'y dépouillent de leur acide ou de leur eau. Les sels de baryte sont précipités de leurs dissolutions par le succinate d'ammoniaque ou par l'acide hydrofluosilicique, ceux de strontiane et de chaux pas. Le carbonate de baryte agit comme poison à des doses auxquelles le carbonate de strontiane ne produit aucun effet. 100 parties de baryte donnent 152 parties de sulfate; 100 de strontiane en fournissent 178, et 100 de chaux, 114. Le chlorure de barium cristallise en lames carrées, ne se dissout pas dans l'alcool anhydre, et ne colore la flamme en jaune, les chlorures de strontium et de calcium cristallisent le premier en longues aiguilles et le second en prismes à six pans striés, terminés par des pyramides très-aiguës, longs mais gros, se dissolvent dans l'alcool absolu et en colorent la flamme en pourpre. Le nitrate de strontiane est insoluble dans l'alcool absolu; ceux de baryte et de chaux s'y dissolvent. L'acide nitrique bouillant dissout le sulfate de chaux mais pas ceux de strontiane et de baryte. Après avoir décomposé par l'acide sulfurique une dissolution de chaux ou de strontiane sans cependant précipiter la totalité de ces bases, la liqueur calcaire filtrée précipitera les sels de strontiane, et la liqueur strontifère également filtrée troublera les dissolutions de baryte. Décomposez de même par l'acide oxalique une dissolution de baryte ou de strontiane (il faut attendre quelque temps ou bien employer de l'ammoniaque pour obtenir un dépôt), de manière qu'il reste encore un peu de ces bases dans leurs menstrues, la liqueur barytique précipitera les sels de strontiane, la liqueur strontifère, et à plus forte raison la liqueur barytique troubleront les sels calcaires dissous.

Les sels de magnésie se distinguent des sels de chaux, de baryte et de strontiane en ce qu'ils ne sont pas comme ceux-ci précipités par l'acide sulfurique ni par le bicarbonate de soude, qu'ils se troublent par le contact de l'ammoniaque, tandis que les autres terres alcalines dissoutes ne sont pas précipitées par ce réactif. Le meilleur moyen d'accuser la présence de la magnésie dans une dissolution très-diluée est le suivant; On verse dans la liqueur un mélange de phosphate et de carbonate d'ammoniaque en solution, on étend ensuite une couche du mélange sur une lame de verre, et l'on trace sur cette lame un mot quelconque avec une pointe de verre, ce mot apparaîtra en caractères blancs.

La magnésie donne avec la solution de cobalt, après une forte torréfaction, une belle couleur de chair d'une teinte très-faible, et qui n'est bien visible qu'à la lumière du jour et après le complet refroidissement de la matière d'essai. Ce caractère appartient à tous les composés magnésiques dont on a éliminé scrupuleusement les oxides métalliques alcalins ou terreux, capables d'influer sur la réaction par leur propre couleur ou par celle qu'ils peuvent produire. On peut pousser la température sans inconvénient jusqu'à la fusion de la masse, la fonte magnésienne n'en devient que plus franchement rose.

Les terres proprement dites sont la glucine, l'yttria, la thorine et la zircone. Elles sont complètement insolubles dans l'eau. Leurs dissolutions fournissent avec l'ammoniaque un préci-

pité insoluble dans un excès de ce réactif ni par l'addition d'un sel ammoniacal, ce qui les distingue non-seulement des dissolutions de chaux, de strontiane et de baryte, mais encore de celles de magnésie. On peut comprendre l'alumine parmi les terres quoiqu'elle ne neutralise pas complétement les acides et que ses précipités par la potasse soient solubles dans un excès de ce corps. La silice et la magnésie ont aussi quelqu'analogie avec les terres.

Qu'il s'agisse d'analyser un composé renfermant de la glucine, de la thorine, de l'alumine, de la zircone, de l'yttria et de la silice, voici comment on pourra s'y prendre : on traitera le tout avec du nitre dans une capsule de platine comme il a été dit plusieurs fois. La glucine et la thorine deviendront seules solubles dans l'eau. En y ajoutant de l'acide hydrochlorique ou nitrique puis du carbonate d'ammoniaque, évaporant avec ménagement, le carbonate ammoniaco-*thorique* moins soluble se déposera. Le résidu du lavage à l'eau de la fonte avec le nitre étant traité par l'eau régale et évaporé jusqu'à consistance sirupeuse puis repris par l'eau, abandonnera la *silice*. Évaporant la dissolution à sec on rend l'*alumine* insoluble. Je traite enfin par l'acide sulfurique pour précipiter la *zircone* dont le sulfate est peu soluble.

En traitant la magnésie, la glucine, la thorine, la zircone et l'yttria par l'acide sulfurique, on produit avec la magnésie un sel amer, avec la glucine un sel douceâtre, avec la thorine un sel légèrement douceâtre, mais un peu gommeux lorsqu'il est convenablement concentré. La zircone précipitée à l'état d'hydrate par la potasse, la soude ou l'ammoniaque, puis desséchée et calcinée, brûle comme de l'amadou.

Tous les sels des terres sont plus ou moins solubles, les carbonates exceptés. Le sulfate de zircone est assez soluble, mais moins que les sulfates des autres bases dont il s'agit

SECONDE PARTIE.

ANALYSE QUANTITATIVE.

DE LA MARCHE A SUIVRE DANS LES ANALYSES QUANTITATIVES.

Je vais décrire ici les méthodes d'après lesquelles, après avoir constaté la nature des principes constituans qui entrent dans des substances plus ou moins composées, on parvient à les isoler les uns des autres, et à en déterminer les proportions respectives.

Je me suis tracé pour plan, dans ces descriptions, de commencer par les corps auxquels on donne le nom de bases, et de passer ensuite à ceux qui jouissent de propriétés acides dans leurs combinaisons. En parlant du potassium, je fais connaître les moyens à l'aide desquels on détermine la quantité de la potasse. Arrivé au sodium, je donne non-seulement ceux qui servent à déterminer la quantité de la soude, mais encore ceux par l'emploi desquels on parvient à séparer cet alcali de la potasse, et à fixer les quantités respectives des deux substances. De même, en parcourant la série entière des corps simples, j'expose en premier lieu les procédés qui conduisent à déterminer la quantité de chacun, après quoi je décris les méthodes qu'on doit suivre pour les séparer de tous les autres dans les combinaisons où il peut exister. Ce plan permet de trouver sur-le-champ et sans difficulté toutes les méthodes qu'on désire mettre en pratique dans une analyse quantitative qui se présente à exécuter.

I. POTASSIUM.

Détermination du potassium et de la potasse. — Lorsqu'il s'agit de déterminer la quantité du potassium ou de la potasse dans une substance qu'on analyse, et qu'on n'a point à séparer cette dernière base d'aucune autre, c'est la plupart du temps sur du sulfate, du carbonate ou aussi du chlorure potassique qu'on doit opérer, et le poids de ces sels sert à calculer la quantité du potassium ou de la potasse, d'après les tables de *Berzélius*.

Si la potasse se trouve contenue à l'état de sulfate potassique, dans une dissolution, on évapore celle-ci jusqu'à siccité, à une douce chaleur; on fait ensuite rougir le résidu, et on le pèse. Le mieux est d'exécuter l'opération, dans une capsule en platine, à défaut de laquelle ou encore lorsque la liqueur contient, soit de l'acide nitrique, soit l'acide hydrochlorique, on se sert d'une capsule en porcelaine. La masse sèche est détachée aussi complètement que possible de la capsule, avec le secours d'une spatule en platine, et introduite dans une petite capsule en platine tarée, ou dans un creuset de ce métal. Afin qu'il ne reste rien dans le vase, on le lave encore avec de l'eau, que l'on verse ensuite dans la capsule ou le creuset en platine; on évapore alors avec ménagement, et on fait rougir le résidu. Cependant le sulfate potassique doit être tenu assez long temps à une forte chaleur avant qu'on le fasse rougir, afin qu'il ne décrépite pas dans cette partie de l'opération, ce qui pourrait entraîner une perte considérable. S'il se trouvait un excès d'acide sulfurique dans la dissolution, on obtient, après l'évaporation, du bisulfate potassique, qui perd très-difficilement son acide sulfurique excédant lorsqu'on le fait rougir dans le creuset de platine. Pour le convertir aisément et complétement en sulfate potassique neutre, il faut, d'après le précepte de *Berzélius*, le rougir avec précaution, puis introduire dans le creuset un morceau de carbonate ammoniacal sec, sur une petite feuille de platine, poser le couvercle sans qu'il touche à celle-ci, et employer alors une forte chaleur rouge. L'excès d'acide sulfurique du bisulfate potassique se dégage facilement dans une atmosphère de carbonate ammoniacal, et il reste du sulfate potassique neutre, la masse qui auparavant fondait sans peine, est maintenant très difficile à fondre.

Si le potassium est contenu à l'état de chlorure potassique dans la liqueur, on évapore également celle-ci jusqu'à siccité, et la masse sèche est ensuite chauffée dans un petit creuset en platine taré, jusqu'à ce qu'elle commence à rougir. Il est nécessaire, dans cette opération, de mettre le couvercle sur le creuset, parce qu'à une forte calcination, au contact de l'air, un peu de chlorure potassique pourrait se volatiliser.

Lorsque la liqueur ne contient que du carbonate potassique, on peut également l'évaporer jusqu'à siccité, et faire rougir le carbonate potassique dans le creuset de platine. Mais comme ce sel attire très promptement l'humidité de l'air, il est très-difficile, après la calcination, d'en déterminer la quantité avec l'exactitude

nécessaire par la pesée. Il vaut donc mieux ajouter de l'acide hydrochlorique à la liqueur, avant de l'évaporer, et calculer ensuite la quantité du carbonate potassique d'après celle qu'on a obtenue de chlorure potassique. On peut aussi commencer par peser le carbonate potassique évaporé à siccité et rougi, puis le traiter encore par de l'acide hydrochlorique dans le creuset de platine, ensuite évaporer le tout avec ménagement jusqu'à siccité, et le faire rougir, afin de calculer, d'après la quantité de chlorure potassique qu'on obtient, quelle était celle du carbonate. Mais cette méthode exige de nombreuses précautions, il faut que l'acide hydrochlorique soit ajouté au carbonate potassique par portions aussi faibles que possible, afin que le dégagement de l'acide carbonique n'occasione pas une projection, de laquelle pourrait résulter une perte considérable. Il faut aussi, pendant qu'on ajoute l'acide, que le creuset soit couvert d'une plaque de verre concave, afin que rien ne se perde par l'effet de la projection. Après la saturation, on lave la plaque de verre, et on évapore la liqueur jusqu'à siccité, avec ménagement.

Si la potasse est combinée avec de l'acide nitrique, dans la liqueur, on évapore également la dissolution jusqu'à siccité, après quoi l'on expose la masse sèche à une chaleur modérée, qui ne doit pas dépasser de beaucoup celle de l'eau bouillante, et à l'action de laquelle on la laisse soumise jusqu'à ce qu'on trouve qu'elle ne change plus de poids par là. Il ne faut pas chauffer le nitrate potassique jusqu'à ce qu'il entre en fusion, parce qu'une fusion trop prolongée pourrait en décomposer une partie. Si le sel contient des traces de substances organiques, celles-ci déterminent la décomposition d'une partie de l'acide nitrique, avec des détonations qui exposent à ce qu'on perde un peu de la masse.

Quand la potasse est combinée avec un autre acide, on détermine la quantité de cet alcali d'après des méthodes qui seront décrites au long dans la suite. Je n'indiquerai ici que celle à l'aide de laquelle on détermine cette quantité lorsque la potasse se trouve combinée avec des acides qui, à l'état de liberté, sont solubles dans l'alcool. On dissout alors dans l'eau la combinaison contenant de la potasse, on ajoute à la liqueur une dissolution de chlorure platinique en excès, et l'on évapore le tout, avec beaucoup de ménagement, presque jusqu'à siccité. Le chlorure platinico-potassique, qui est peu soluble, se sépare au moment même où l'on verse la dissolution de chlorure platinique, mais si la liqueur est trop étendue, cette séparation n'a lieu que pendant qu'on l'évapore. Lorsque la masse est presque sèche, on verse dessus de l'alcool faible, ou, si la liqueur a été réduite à un moindre volume par l'évaporation, de l'alcool fort, le chlorure platinico-potassique, qui ne se dissout pas dans l'alcool faible, est recueilli sur un filtre qu'on a pesé, lavé avec de l'alcool aqueux, et séché avec circonspection, ensuite, d'après son poids, on calcule la quantité de la potasse. Si la substance contenant de la potasse dont on fait l'analyse est soluble dans l'alcool aqueux ou fort, on peut ajouter à la solution spiritueuse une dissolution spiritueuse de chlorure platinique, recueillir sur un filtre le chlorure platinico-potassique qui est précipité par là, et le laver avec de l'alcool faible. La liqueur, séparée du précipité par la filtration, tient en dissolution l'acide avec lequel la potasse était combinée.

Dans la détermination quantitative de la potasse au moyen du chlorure platinique, il n'est pas nécessaire de filtrer le chlorure platinico-potassique sur un filtre pesé. On peut employer un filtre non pesé pourvu qu'il ne soit pas trop grand. Après avoir lavé le sel avec de l'alcool et l'avoir desséché, on le chauffe au rouge, avec circonspection, parce que durant la calcination il peut s'échapper facilement, avec les vapeurs du chlore, une petite quantité de sel non décomposé, voire un peu de platine métallique. On enveloppe le sel dans le filtre, on le place dans un creuset de platine, et, après avoir bien couvert celui-ci, on l'échauffe modérément pendant long-temps, pour carboniser lentement le filtre et décomposer le sel sans que rien n'en soit entraîné mécaniquement. En ouvrant alors le creuset et poussant davantage le feu on incinère le charbon du filtre, et on verse de l'eau sur le résidu dans le creuset de platine : le chlorure de potassium se dissoudra et il restera du platine très-divisé que sa pesanteur rassemblera au fond. On le lave assez souvent avec de l'eau pour que la liqueur qu'on en décante ne trouble plus la dissolution du nitrate argentique. On sèche alors le platine, on le chauffe au rouge et on le pèse pour calculer, d'après sa quantité, celles du potassium et de la potasse au moyen des tables.

II. SODIUM.

Détermination du sodium et de la soude. — Lorsque le sodium est contenu à l'état d'oxide ou de chlorure sodique, dans une liqueur où ne se trouve aucune autre substance dont on ait besoin de le séparer, on détermine sa quantité d'après la même méthode que celle qui a été tracée pour le potassium. En faisant rougir le sulfate sodique, on n'a point à craindre de décrépitation. S'il contient un excès d'acide sulfurique, on le traite, comme le sulfate potassique, par du carbonate ammoniacal, afin de le convertir en sel neutre.

Le chlorure sodique ne doit pas plus que le chlorure potassique être rougi avec force, parce que, sans cette précaution, il pourrait s'en volatiliser un peu.

Si la soude dont on veut déterminer la quantité est à l'état de carbonate sodique, l'opération

présente moins de difficultés que lorsqu'il s'agit du carbonate potassique, parce que ce sel n'attire pas l'humidité si promptement. Il est bon cependant de chauffer le carbonate sodique, dans le creuset de platine taré, jusqu'à ce qu'il soit fondu.

Quand la soude est combinée avec des acides qui, à l'état de liberté, sont solubles dans l'alcool faible, on ne peut point l'en séparer, comme la potasse, à l'aide du chlorure platinique, parce que le chlorure platinico-sodique est soluble dans l'alcool aqueux.

Manière de séparer la soude de la potasse. — Lorsqu'une liqueur contient à la fois de la soude et de la potasse, on s'y prend de la manière suivante, d'après *Berzélius*, pour séparer les deux alcalis et en déterminer exactement les proportions. On convertit les deux sels en chlorures métalliques, on évapore à siccité la dissolution, on chauffe le résidu dans un creuset de platine taré, jusqu'à ce qu'il commence à rougir, et on le pèse, alors on mêle le sel obtenu avec trois fois trois quarts son poids de chlorure platinico-sodique cristallisé, quantité justement suffisante pour convertir la masse saline qu'on examine en chlorure platinico-potassique, si elle ne contenait qu'en chlorure potassique. On dissout le mélange dans très-peu d'eau, et on l'évapore presque jusqu'à siccité, à une chaleur fort douce, dans une capsule de platine ou de porcelaine. Ensuite on le traite par de l'esprit-de-vin contenant environ soixante pour cent d'alcool, qui dissout le chlorure sodique, ainsi que l'excès de chlorure platinico-sodique. Le chlorure platinico-potassique qui s'est formé, reste sans se dissoudre. On le recueille sur un filtre pesé, et on le lave avec de l'esprit-de-vin, puis on le fait sécher à une très douce chaleur, jusqu'à ce qu'on s'aperçoive après l'avoir pesé plusieurs fois, qu'il ne diminue plus de poids. D'après le poids du chlorure platinico-potassique ainsi obtenu, on calcule la quantité de chlorure potassique qui était contenue dans le mélange salin soumis à l'analyse. Quant à la quantité du chlorure sodique, on la trouve en déduisant le poids du chlorure potassique de celui des deux chlorures métalliques.

On ne peut pas se servir du chlorure platinique avec autant d'avantage que du chlorure platinico-sodique, parce que le premier de ces sels a plus de tendance que l'autre à être décomposé par l'alcool.

Si la potasse et la soude sont à l'état de sulfates, il faut les convertir en chlorures métalliques avant de pouvoir les séparer l'une de l'autre par la méthode qui vient d'être exposée. Le meilleur procédé pour opérer cette conversion sera décrit plus loin. (Voyez l'article *Soufre*.)

D'après Sérullas, l'acide oxichlorique et quelques oxichlorates fournissent un moyen commode pour séparer la potasse de la soude dans des combinaisons. L'oxichlorate potassique est fort peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool, tandis que l'oxichlorate sodique est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool même le plus fort, ce qui paraît être aussi le cas de la plupart des autres combinaisons de l'acide oxichlorique avec les bases.

Si l'on ajoute de l'acide oxichlorique à une dissolution de sels potassique et sodique, il faut, pour séparer les deux alcalis l'un de l'autre, évaporer le tout avec ménagement, presque jusqu'à siccité, et traiter la masse restante par l'alcool, qui laisse l'oxichlorate potassique sans le dissoudre, et dissout l'oxichlorate sodique, ainsi que l'acide qui était combiné auparavant avec les deux alcalis.

Lorsque les deux alcalis sont contenus à l'état de chlorures métalliques dans une dissolution aqueuse, on se sert de l'oxichlorate argentique pour les séparer l'un de l'autre. On ajoute un excès d'une dissolution aqueuse de ce sel à celle des chlorures métalliques. Le chlorure argentique ainsi produit, est séparé au moyen de la filtration, et lavé avec de l'eau chaude, pour dissoudre complètement l'oxichlorate potassique. On peut déterminer la quantité de chlorure argentique qu'on a obtenue, afin d'obtenir celle du chlore qui était combiné avec les métaux alcalins. La liqueur séparée de ce chlorure argentique par la filtration est évaporée jusqu'à siccité, et la masse sèche traitée par de l'alcool fort, qui dissout l'oxichlorate sodique et l'excès qu'on a pu mettre d'oxichlorate argentique, mais laisse sans y toucher l'oxichlorate potassique, qu'on doit laver avec de l'alcool. On fait alors rougir ce dernier sel, qui, traité ainsi, se convertit, avec dégagement de gaz oxigène, en chlorure potassique, dont on détermine le poids, d'après lequel on calcule ensuite la quantité de la potasse. La dissolution alcoolique des oxichlorates sodique et argentique est également évaporée jusqu'à siccité, on fait rougir le résidu, et au moyen de l'eau, on sépare du chlorure argentique le chlorure sodique qui s'est produit, après quoi on évapore de nouveau jusqu'à siccité, et avec ménagement, la dissolution du chlorure sodique, afin de déterminer le poids de ce dernier sel.

Si la potasse et la soude qu'il s'agit de séparer l'une de l'autre sont à l'état de sulfates, on se sert de l'oxichlorate barytique, dont on ajoute la dissolution à celle des sulfates alcalins. Après qu'on a séparé le sulfate barytique, et qu'on l'a bien lavé avec de l'eau chaude, on évapore la liqueur filtrée jusqu'à siccité, et on extrait l'oxichlorate potassique par le moyen de l'alcool. La dissolution alcoolique des oxichlorates sodique et barytique est évaporée à siccité pour dissiper l'alcool, on y ajoute ensuite de l'eau, et l'on précipite la baryte à l'aide de l'acide sulfurique. La liqueur séparée du sulfate barytique par la filtration, est évaporée jusqu'à siccité, et l'on traite le sulfate sodique avec du carbonate ammoniacal avant d'en déterminer la quantité.

III. LITHIUM.

Détermination du lithium et de la lithine. — Quand on n'a point à séparer la lithine d'une autre base quelconque, on en détermine la quantité au moyen de la méthode qui sert pour la potasse et la soude.

Si la lithine se trouve combinée avec de l'acide sulfurique, il n'est point nécessaire de traiter le sulfate lithique par le carbonate ammoniacal en le faisant rougir, attendu que la chaleur suffit pour dissiper aisément un excès d'acide sulfurique, puisqu'il n'existe pas de bisulfate lithique.

Comme le chlorure lithique tombe promptement en déliquescence à l'air, et que, par cette raison, on ne peut pas le peser d'une manière exacte, il est bon de le convertir en sulfate lithique.

Cependant, si la quantité de la lithine dans une liqueur est très-faible, et qu'en outre cette liqueur contienne encore de la potasse et de la soude, *Berzélius* indique alors une méthode particulière pour déterminer la quantité de la lithine. On ajoute à la liqueur un peu d'acide phosphorique pur et de carbonate sodique pur, de manière que ce dernier soit en excès, puis on évapore jusqu'à siccité. Pendant l'évaporation, et lorsqu'elle est arrivée à un certain degré de concentration, la liqueur commence à se troubler, et après la dessiccation complète du sel, il reste, quand on dissout ce dernier dans l'eau froide, une poudre blanche qui est insoluble dans l'eau-mère riche en phosphate sodique, et qui se rassemble lentement au fond de la liqueur. On lave cette poudre avec de l'eau froide, sans toutefois prolonger trop le lavage, parce que la poudre se dissout en très petite quantité pendant cette opération; il ne faut pas non plus se servir d'eau chaude, qui en dissoudrait davantage que la froide. Cette poudre est du phosphate sodico-lithique neutre. Quand elle est sèche, on la fait rougir, et, d'après son poids, on calcule la quantité de la lithine.

Il est absolument nécessaire que la liqueur d'où l'on veut précipiter la lithine de cette manière, ne contienne pas d'autres bases que des alcalis. Au reste, pour plus de sûreté, on doit examiner si le sel rougi et pesé est réellement du phosphate sodico-lithique, attendu qu'on peut aisément le confondre avec des combinaisons insolubles d'acide phosphorique et de chaux ou de magnésie. On y parvient à l'aide des moyens que j'ai indiqués ailleurs. (p. 5.)

Manière de séparer la lithine de la potasse. — Pour séparer la lithine de la potasse de manière à pouvoir en déterminer la quantité, on précipite le dernier de ces alcalis à l'aide du procédé qui sert pour séparer la potasse de la soude, et qui a été décrit pag. 233. A la liqueur séparée du chlorure platinico-potassique par la filtration, on ajoute un peu d'acide hydrochlorique, et on l'étend d'eau; puis on chasse la plus grande partie de l'alcool en la chauffant doucement, et l'on y fait passer un courant de gaz sulfide hydrique, afin de précipiter le platine qu'elle tient en dissolution. Le sulfure de platine ainsi produit, est recueilli sur un filtre et lavé rapidement avec de l'eau froide, on chauffe alors la liqueur filtrée jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du sulfide hydrique, et l'on en précipite la lithine, à l'état de phosphate sodico-lithique par le moyen que j'ai indiqué tout-à-l'heure.

On peut aussi évaporer jusqu'à siccité la liqueur séparée du chlorure platinico-potassique par la filtration, et faire rougir fortement la masse sèche, ce qui réduit le chlorure platinique. On traite alors la masse rougie avec de l'eau, on sépare par la filtration le platine qui a été réduit, et l'on précipite la lithine de la liqueur filtrée.

La lithine pourrait aussi être séparée de la potasse par le procédé que Sérullas a indiqué pour séparer cette dernière de la soude, car l'oxichlorate lithique est, comme l'oxichlorate sodique, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Manière de séparer la lithine de la soude. — Lorsqu'il s'agit de séparer la lithine et la soude l'une de l'autre, on emploie une méthode plus simple. On commence par déterminer le poids des deux alcalis, à l'état soit de sulfates ou de carbonates, soit de chlorure, puis on dissout le mélange, et l'on précipite la lithine sous la forme de phosphate sodico-lithique. D'après la quantité du sel double, qu'on a soin de faire rougir, on calcule la quantité du sel lithique, et ce qui manque au poids primitif est la quantité du sel sodique.

Manière de séparer la lithine de la potasse et de la soude. — Si les trois alcalis, la potasse, la soude et la lithine, sont contenus ensemble dans une dissolution, et qu'on ait à les séparer l'un de l'autre, pour en assigner la quantité, on commence par déterminer le poids de leurs sels. Ensuite on précipite la potasse à l'état de chlorure platinico-potassique, d'après lequel on calcule la quantité de cet alcali; il est facile ensuite de trouver à combien s'élève le poids du sel potassique qui était contenu dans le mélange salin pesé. Après avoir filtré la liqueur, on la débarrasse du platine qu'elle tient en dissolution, soit en y faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique, soit en l'évaporant jusqu'à siccité et faisant rougir le résidu sec. Alors on précipite la lithine à l'état de phosphate sodico-lithique, d'après lequel on calcule la quantité de la lithine et du sel lithique. La perte fait connaître la quantité du sel sodique.

IV. BARIUM.

Détermination du barium et de la baryte. — Il est peu de substances dont on puisse, avec autant d'exactitude que pour la baryte, déterminer la quantité et opérer la séparation d'avec un grand nombre d'autres corps.

On détermine la baryte en versant dans la dissolution qui en contient, de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Ce précipité est du sulfate barytique, sel complétement insoluble dans l'eau et dans tous les acides étendus. On le lave, on le fait rougir faiblement, on le pèse, et, d'après son poids, on calcule la quantité de la baryte. On peut brûler le filtre en faisant rougir le précipité, sans craindre que le charbon réduise un peu de sulfate barytique. Mais il est nécessaire que la liqueur d'où l'on précipite la baryte, soit chauffée avant ou après l'addition de l'acide sulfurique. Il faut avoir soin aussi de ne la filtrer que quand le précipité s'est complétement rassemblé, et qu'elle-même est devenue parfaitement claire. Quand on néglige cette précaution, le sulfate barytique passe ordinairement laiteux à travers le filtre.

On peut aussi déterminer la quantité de la baryte en la réduisant à l'état de carbonate barytique. Mais cette méthode n'est pas fort exacte, parce que le carbonate barytique n'est pas complétement insoluble dans l'eau. Cependant, lorsqu'on est forcé d'y recourir, on précipite la baryte de la liqueur, en versant dans celle-ci une dissolution de carbonate ammoniacal. Mais comme le carbonate ammoniacal ordinaire est un mélange de carbonate et de bicarbonate, et que ce dernier produirait un carbonate barytique encore plus soluble dans l'eau, on commence par ajouter un peu d'ammoniaque pure à la dissolution du carbonate ammoniacal, et l'on chauffe le tout sur le bain de sable. Le carbonate barytique qu'on a obtenu est lavé avec une petite quantité d'eau, puis séché, rougi et pesé. L'action de la chaleur ne lui fait point perdre d'acide carbonique.

Manière de séparer la baryte des alcalis. — Lorsqu'il s'agit de séparer la baryte d'alcalis contenus avec elle dans des combinaisons, on dissout le tout dans de l'eau, ou, si les combinaisons sont insolubles dans ce menstrue, dans un acide étendu, et de préférence dans de l'acide hydrochlorique, puis on précipite la baryte de la dissolution en versant dans celle-ci un excès d'acide sulfurique; on filtre ensuite la liqueur, on l'évapore jusqu'à siccité, et l'on détermine alors les sulfates alcalins, de la manière qui a été indiquée précédemment.

V. STRONTIUM.

Détermination du strontium et de la strontiane. — La strontiane n'est pas aussi facile que la baryte à précipiter complétement au moyen de l'acide sulfurique, parce que le sulfate strontianique n'est pas aussi absolument insoluble dans l'eau que le sulfate barytique. Cependant, lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à la dissolution d'une combinaison de strontiane avec un acide qui est soluble dans l'alcool faible, qu'ensuite on verse de l'alcool fort dans la liqueur, et qu'on lave le sulfate strontianique avec de l'alcool faible, on parvient également à déterminer ce sel avec beaucoup d'exactitude, parce qu'il n'est point soluble dans l'alcool aqueux. Cependant il y a beaucoup de cas où l'on est forcé de verser l'acide sulfurique dans une dissolution aqueuse, pour précipiter la strontiane. C'est ce qui arrive quand la liqueur contient encore des sels qui ne sont point solubles dans l'alcool faible. Quoiqu'il ne soit point possible de déterminer ainsi la quantité de la strontiane avec autant d'exactitude que celle de la baryte, ce procédé vaut cependant mieux encore que celui qui consiste à précipiter la strontiane au moyen d'une dissolution de carbonate ammoniacal, parce que le carbonate strontianique n'est point non plus absolument insoluble dans l'eau. Si néanmoins on voulait recourir à cette dernière méthode, on ajouterait à la liqueur un excès de carbonate ammoniacal mêlé avec un peu d'ammoniaque libre, et on chaufferait le tout sur le bain de sable, ensuite on filtrerait le carbonate strontianique ainsi obtenu, on le laverait, et on le ferait rougir. Il ne perd point d'acide carbonique par la calcination.

Si la strontiane dont on veut déterminer la quantité est dissoute dans une liqueur qui ne contienne point d'autres bases, le mieux pour cela est de suivre la même marche que quand il s'agit des alcalis.

Manière de séparer la strontiane de la baryte. — On sépare souvent la strontiane de la baryte en les convertissant toutes deux en chlorures métalliques, faisant rougir ces sels, et, après avoir déterminé leur poids, les traitant par de l'alcool anhydre, dans lequel le chlorure strontianique est soluble. Cependant, comme le chlorure strontianique n'est pas très soluble dans ce menstrue, et qu'en outre le chlorure barytique exempt d'eau n'est point entièrement insoluble dans l'alcool anhydre, on ne peut guère recommander cette méthode. Aussi Berzelius a-t-il proposé la suivante: on dissout les deux terres dans de l'acide hydrochlorique en excès ou dans de l'acide acétique, et l'on ajoute ensuite de l'acide hydrofluosilicique, qui précipite la baryte, la strontiane reste dissoute dans l'acide libre, à l'état de fluosilicure strontianique. Le précipité de fluosilicure barytique ne se forme pas sur-le-champ, et il ne se dépose qu'au bout d'un certain laps de temps, sous la forme de petits cristaux microscopiques. On le lave, on le rassemble sur un filtre pesé, et on le fait sécher, puis, d'après son poids, on calcule la quantité de la baryte. Cependant la liqueur qui a traversé le filtre tient aussi une très-petite quantité de fluosilicure barytique en dissolution: on en précipite cette faible trace de baryte par une quantité extrêmement petite d'acide sulfurique, qui n'agit point sur la strontiane. Le peu de sulfate barytique qu'on obtient de cette manière est recueilli sur un filtre et

lavé ; puis on le fait rougir légèrement, on le pèse, et, d'après son poids, on calcule la quantité de la baryte. Quant à la liqueur qui en a été séparée par la filtration, on y verse de l'acide sulfurique, et on l'évapore à siccité, la masse sèche qui se compose de sulfate strontianique, est rougie et pesée, son poids sert à calculer la quantité de la strontiane.

Manière de séparer la strontiane des alcalis. — On peut séparer la strontiane des alcalis en la précipitant, soit à l'état de sulfate par l'acide sulfurique, soit à celui de carbonate, par le carbonate ammoniacal. Dans les deux cas, le précipité est lavé, séché, faiblement rougi et pesé. La totalité de l'alcali se trouve alors contenue dans la liqueur qui a été séparée par la filtration. Si l'on s'est servi d'acide sulfurique pour précipiter la strontiane, on évapore la liqueur à siccité, et l'on fait rougir la masse sèche avec un peu de carbonate ammoniacal, ce qui fait obtenir l'alcali à l'état de sulfate neutre. Lorsqu'on a employé le carbonate ammoniacal pour précipiter la strontiane, on filtre la liqueur, on l'évapore jusqu'à siccité, et l'on fait rougir la masse sèche, la chaleur volatilise les sels ammoniques, et l'alcali reste, combiné avec l'acide auquel la strontiane était unie avant sa précipitation, si toutefois cet acide est de nature à ce que l'action du feu ne le détruise pas dans ses combinaisons avec des bases, si l'acide est destructible, il n'est plus nécessaire, après la volatilisation des sels ammoniques, que d'ajouter au résidu un peu d'acide sulfurique, ce qui convertit l'alcali en un sulfate, dont on détermine la quantité par les moyens qui ont été décrits quand j'ai parlé des alcalis.

VI. CALCIUM.

Détermination du calcium et de la chaux. — La chaux peut, comme la strontiane, être déterminée à l'état de sulfate, en ajoutant à sa combinaison avec un acide soluble dans l'alcool aqueux, de l'acide sulfurique, puis de l'alcool, et lavant le sulfate calcique ainsi obtenu avec de l'alcool aqueux, dans lequel ce sel est insoluble : on le fait ensuite rougir, et, d'après son poids, on calcule la quantité de la chaux.

Cependant si la liqueur dans laquelle il s'agit de déterminer la chaux, contient d'autres substances encore, et surtout si elle en contient qui soient insolubles ou très-peu solubles dans l'alcool aqueux, la chaux, lorsqu'elle ne se trouve point unie à un acide avec lequel elle forme une combinaison insoluble dans l'eau, est précipitée de la manière suivante : si la liqueur n'est pas neutre, mais qu'elle soit acide, on commence par la saturer légèrement avec de l'ammoniaque, qui ne doit pas déterminer de précipité, car, s'il s'en produit un, c'est une preuve que la chaux contenue dans la dissolution acide y est unie à un acide avec lequel elle donne naissance à un sel neutre insoluble dans l'eau : on verse ensuite de l'oxalate ammonique, ou une dissolution d'acide oxalique, dans la liqueur claire et légèrement ammoniacale, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus de précipité. Lorsqu'on se sert d'acide oxalique pour opérer la précipitation, il faut avoir soin que la liqueur contienne assez d'ammoniaque pour ne point être rendue acide par l'acide qu'on y ajoute. Quand on a une dissolution neutre, on n'a besoin d'employer que de l'oxalate ammonique neutre. Le précipité, composé d'oxalate calcique, ne se dépose que lentement, et passe trouble à travers le filtre, lorsqu'on n'a pas soin, avant de procéder à la filtration, de chauffer la liqueur et de donner au précipité le temps de se réunir complétement. En général, on ne doit pas se hâter de filtrer, parce que la chaux n'est totalement précipitée qu'au bout d'un assez long espace de temps. Il est bon, avant de jeter la liqueur sur un filtre, de la laisser reposer douze heures, ou même davantage, dans un endroit chaud. L'oxalate calcique est bien absolument insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans les acides, et même dans l'acide oxalique. C'est pourquoi il faut veiller à ce qu'après sa précipitation la liqueur soit un peu alcaline, ou du moins neutre. Après la filtration, on lave bien l'oxalate calcique, puis on le fait sécher, et on le rougit dans un creuset de platine. Il se manifeste pendant l'opération, une faible flamme bleue, due à du gaz oxide carbonique qui s'est produit : la masse prend une teinte grisâtre ; cependant elle redevient presque blanche lorsqu'on la fait rougir plus fortement. L'oxalate calcique se trouve alors converti en carbonate calcique qui, si l'on n'a point employé une chaleur trop forte, n'a pas perdu d'acide carbonique.

Mais comme il se peut aisément faire que la chaleur ait été assez intense pour dégager un peu d'acide carbonique, il faut, après la calcination, peser le carbonate calcique, puis l'humecter uniformément, dans le creuset de platine, avec quelques gouttes d'une dissolution concentrée de carbonate ammoniacal, le sécher ensuite, et le peser de nouveau, après l'avoir fait rougir très-faiblement. Si les deux pesées s'accordent ensemble, il ne s'était point dégagé d'acide carbonique pendant la première calcination, si, à la seconde pesée, on trouve que le poids a augmenté, il est très-probable que cet excès de poids provient d'acide carbonique qui s'est ajouté à la combinaison, cependant il peut dépendre aussi de ce que, pendant la seconde calcination faible qu'on a fait subir à cette dernière, l'opération a été conduite avec trop de rapidité pour permettre à l'eau de la dissolution de carbonate ammoniacal de se dissiper en totalité. C'est pourquoi il est bon, après la seconde pesée, de chauffer encore une fois le carbonate calcique, et de le peser ensuite. Si la seconde et la troisième pesées s'accordent l'une avec l'autre, on peut être certain d'avoir le poids exact du carbonate calcique. Le poids du

carbonate calcique ainsi obtenu sert à calculer la quantité de la chaux.

Une autre méthode de précipiter la chaux est celle-ci. On ajoute à la dissolution étendue de cette terre du carbonate ammoniacal, qui précipite du carbonate calcique. Avant de faire servir la dissolution de carbonate ammoniacal à cet usage, il faut la mêler avec un peu d'ammoniaque pure. Après la précipitation, on laisse le tout digérer, pendant un laps de temps assez long, dans un endroit chaud, et on ne filtre que quand le précipité s'est complétement déposé. Après avoir séché le carbonate calcique ainsi obtenu, on le fait rougir très faiblement, ou seulement on se contente de le chauffer avec force, pour le débarrasser de toute humidité, et on le pèse.

Les deux méthodes dont il vient d'être question ne sont point applicables quand la chaux se trouve unie à de l'acide phosphorique ou à un autre acide avec lequel elle forme une combinaison, insoluble dans l'eau, qui est tenue en dissolution dans une liqueur acide. Dans ce cas il faut ordinairement précipiter la chaux avec de l'acide sulfurique à l'état de sulfate calcique, après avoir ajouté assez d'alcool à la liqueur, pour que le précipité y reste complétement indissous.

Manière de séparer la chaux de la strontiane. — Pour séparer la chaux de la strontiane, on emploie, d'après *Stromeyer* (Untersuchungen ueber die Mischung der Mineralkoerper, Bd 1, S 73), la méthode suivante : on cherche à précipiter les deux terres sous la forme de carbonate, qu'on lave bien, on verse ensuite un peu d'eau dessus, et on ajoute peu à peu assez d'acide nitrique pour les dissoudre. Mais, afin d'obtenir une dissolution aussi complétement neutre que possible, ce qui est d'une nécessité absolue, on ne doit, sur la fin, ajouter l'acide nitrique qu'avec une grande circonspection, et il convient même, dans le dernier moment, de chauffer la liqueur, avant d'y verser une nouvelle quantité d'acide, jusqu'à ce que celui-ci n'exerce plus aucune action ; car lorsque la dissolution approche du terme de la neutralité, et qu'elle n'est pas fort étendue, les terres ne se dissolvent plus à froid de manière à donner une dissolution parfaitement neutre. On évapore ensuite la liqueur jusqu'à siccité, dans une bouteille susceptible d'être bien bouchée, et dès que le résidu est sec, on bouche sur-le-champ la bouteille. Lorsque la masse saline est refroidie, on verse dessus le double à peu près de son volume d'alcool absolu, on rebouche de suite la bouteille, et on la remue souvent, mais en évitant avec soin l'emploi de la chaleur. Le nitrate calcique se dissout dans l'alcool, tandis que le nitrate strontianique reste sans se dissoudre. Lorsque ce dernier sel s'est complétement rassemblé au fond de la bouteille, on jette la liqueur sur un filtre pesé, puis on lave le nitrate strontianique avec de l'alcool absolu, mais pendant la filtration on doit avoir soin de tenir l'entonnoir couvert d'une plaque de verre, pour prévenir toute attraction d'humidité. On sèche ensuite le filtre avec le nitrate strontianique, et d'après son poids, on calcule la quantité de la strontiane. Pour plus de sûreté, on peut dissoudre le nitrate strontianique dans de l'eau, verser un peu d'acide sulfurique dans la liqueur, évaporer celle-ci jusqu'à siccité, faire rougir la masse sèche dans un creuset de platine dont on a eu soin de faire la tare, et peser le résidu, d'après le poids du sulfate strontianique ainsi obtenu, on évalue la quantité de la strontiane par le calcul.

Quant à la liqueur alcoolique séparée du nitrate strontianique par la filtration, et qui contient le nitrate calcique, on l'étend d'eau, et on la chauffe modérément sur un bain de sable jusqu'à ce que l'alcool soit dissipé, puis on précipite la chaux par l'oxalate ammonique. L'oxalate calcique obtenu de cette manière est ensuite traité comme il a été dit précédemment. Il est plus court et plus simple cependant, pour déterminer la chaux dans ce cas, de prendre la liqueur alcoolique séparée du nitrate strontianique par la filtration, d'en précipiter la chaux par l'acide sulfurique, et de laver le sulfate calcique avec de l'alcool aqueux.

Manière de séparer la chaux de la baryte. — Pour séparer la chaux de la baryte, on peut se servir de deux méthodes. L'une consiste à essayer de convertir les deux terres en chlorures métalliques. Lorsqu'elles sont à l'état de carbonate, on les sursature avec de l'acide hydrochlorique, et l'on évapore la liqueur jusqu'à siccité ; on fait rougir la masse sèche dans un creuset de platine taré, et on la pèse. Si, dans la liqueur qui tient les chlorures métalliques en dissolution, il y avait assez de chlorure ammonique, ce qui arrive souvent, ce dernier sel se volatiliserait pendant qu'on fait rougir la masse sèche. Les chlorures métalliques pesés sont mis dans une bouteille susceptible d'être bien bouchée, et on les y traite par l'alcool absolu, qui ne dissout que le chlorure calcique, en laissant le chlorure barytique. Après avoir séparé la dissolution alcoolique de chlorure calcique du chlorure barytique par la filtration, et lavé ce dernier sel avec de l'alcool absolu, on étend d'eau la liqueur filtrée, et on la chauffe doucement jusqu'à ce que l'alcool soit volatilisé ; ensuite on précipite la chaux par l'oxalate ammonique, et l'on traite l'oxalate calcique obtenu de la manière qui a été exposée précédemment. On peut aussi, ce qui est plus simple, précipiter la chaux de la dissolution alcoolique par l'acide sulfurique, et laver le sulfate calcique avec de l'alcool aqueux. Quant au chlorure barytique insoluble dans l'alcool, on le dissout dans l'eau, et l'on verse de l'acide sulfurique dans la dissolution, pour en précipiter du sulfate barytique.

Quelque soin qu'on ait apporté à cette méthode, elle ne donne cependant pas un résultat fort exact, parce que le chlorure barytique, même débarrassé de son eau de cristallisation,

n'est pas totalement insoluble dans l'alcool absolu. Il y a, pour séparer la chaux de la baryte, une autre méthode qui donne un résultat plus exact, et qui mérite d'autant mieux la préférence sur la précédente, que, quand on y a recours, il importe peu dans quels acides les deux terres sont dissoutes, et si, en même temps qu'elles, il existe ou non des sels alcalins.

Cette autre méthode consiste à étendre d'une grande quantité d'eau la liqueur dans laquelle les terres sont dissoutes, et à y verser ensuite de l'acide sulfurique aussi long-temps qu'il continue à se produire un précipité. Du sulfate barytique se précipite, le sulfate calcique, au contraire, qui n'est point insoluble, mais seulement peu soluble dans l'eau, reste dissous quand on a étendu la liqueur d'une suffisante quantité d'eau. Si cette dernière n'était point assez abondante, le sulfate barytique précipité contiendrait plus ou moins de sulfate calcique. Après avoir chauffé la liqueur et laissé au précipité le temps de bien se rassembler, on recueille ce dernier sur un filtre, et on le lave parfaitement avec de l'eau. Le lavage dure très long-temps, lorsque le sulfate calcique est très-abondant dans le précipité, à cause du peu de solubilité de ce sel. Il est à peine nécessaire d'employer de l'eau chaude pour l'extraire, car le sulfate calcique n'est pas plus soluble dans l'eau chaude que dans la froide. Après avoir bien lavé le sulfate barytique, on en détermine le poids. Cela fait, on sature la liqueur filtrée avec de l'ammoniaque, et l'on précipite la chaux par l'oxalate ammonique. L'oxalate calcique est traité ensuite comme il a été dit plus haut.

Lorsqu'on emploie cette méthode pour séparer la baryte de la chaux, la liqueur de laquelle on précipite la baryte par l'acide sulfurique, peut être acide, sans inconvénient, attendu que le sulfate barytique est insoluble dans tous les acides étendus. Mais elle ne doit pas contenir d'ammoniaque libre, parce qu'autrement la dissolution du sulfate calcique, exposée à l'air, déposerait peu à peu du carbonate calcique sur les parois du vase, ce qui pourrait augmenter le poids du sulfate barytique, si ce dernier n'avait point encore été séparé par la filtration de la dissolution du sulfate calcique. Lors donc qu'une liqueur de ce genre contient de l'ammoniaque libre, il faut sursaturer celle-ci avec un acide.

Manière de séparer la chaux de la strontiane et de la baryte. — Lorsqu'on a de la chaux à séparer de la baryte et de la strontiane, on procède souvent de la manière suivante. On précipite les trois terres ensemble, à l'état de carbonate, par le moyen du carbonate ammoniacal avec lequel on a mêlé un peu d'ammoniaque pure, en ayant soin de chauffer la liqueur, on dissout ensuite les carbonates dans de l'acide hydrochlorique, on évapore la dissolution jusqu'à siccité, et l'on fait rougir la masse sèche, puis on traite celle-ci par l'alcool absolu, qui laisse le chlorure barytique sans y toucher, tandis qu'il dissout les chlorures strontianique et calcique. On mêle alors la dissolution alcoolique avec de l'eau, et l'on évapore doucement l'alcool; après quoi on verse de l'acide nitrique dans la liqueur, on l'évapore jusqu'à siccité, et l'on obtient ainsi des nitrates, qu'on traite comme il a été dit précédemment.

Il est mieux cependant de prendre la liqueur qui tient les trois terres en dissolution, d'en précipiter d'abord la baryte par le moyen de l'acide hydrofluosilicique, de filtrer, d'ajouter de l'acide sulfurique à la liqueur filtrée, de l'évaporer jusqu'à siccité, et de faire rougir la masse sèche, ce qui procure du sulfate strontianique et du sulfate calcique. On mêle ensuite ces deux sels, dans un creuset de platine, avec le triple de leur poids de carbonate sodique ou potassique, et on fait fondre le tout, on verse de l'eau sur la masse fondue, et on obtient un résidu insoluble, qui est composé de carbonate strontianique et de carbonate calcique. Pour séparer les deux terres l'une de l'autre, on procède comme il a été dit p. 237.

Manière de séparer la chaux des alcalis. — Il est très-facile de séparer la chaux des trois alcalis fixes. On précipite la chaux de la liqueur par l'oxalate ammonique, et après avoir séparé la liqueur de l'oxalate calcique par la filtration, on l'évapore jusqu'à siccité, après quoi on fait rougir la masse sèche dans un creuset de platine taré, et on la pèse. On obtient ainsi l'alcali fixe combiné avec l'acide auquel il était uni dans la liqueur, quand toutefois ces deux corps produisent ensemble une combinaison indécomposable par la chaleur; si, par exemple, la chaux et l'alcali étaient dissous dans de l'acide hydrochlorique, on obtient du chlorure potassique, du chlorure sodique, etc. Les sels ammoniques qui étaient dissous dans la liqueur, comme, par exemple, l'oxalate ammonique mis en excès, ou du chlorure ammonique, sont détruits ou volatilisés par l'action du feu. Cependant il faut procéder avec une circonspection toute particulière quand la chaux a été précipitée par l'oxalate ammonique d'une liqueur qui contenait de l'acide sulfurique ou du sulfate ammonique. Si la quantité de sulfate ammonique est considérable, il est difficile d'éviter une perte. Le sulfate ammonique entre en fusion et se décompose avec projection, avant de se volatiliser. Il est à propos d'évaporer dans une capsule de platine un peu grande la liqueur séparée de l'oxalate calcique par la filtration, et de faire rougir la masse sèche, dans cette capsule, jusqu'à ce que presque tous les sels ammoniques soient dissipés, ensuite on verse avec circonspection le sulfate alcalin obtenu dans une petite capsule de platine tarée ou dans un creuset de platine, on lave la grande capsule avec de l'eau, on met aussi l'eau de lavage dans la petite, puis on évapore le tout jusqu'à siccité, et on pèse le résidu, après l'a-

voir fait rougir. Pendant la calcination, il est nécessaire, pour chasser complètement un excès d'acide sulfurique, d'employer un peu de carbonate ammoniacal, ainsi qu'il a été dit plus haut, p. 222.

VII. MAGNÉSIUM.

Détermination du magnésium et de la magnésie. — La séparation quantitative de la magnésie présente souvent de nombreuses difficultés. La quantité de cette terre ne peut point être déterminée avec autant de précision que celle des substances dont il a été parlé jusqu'ici.

S'il se trouve de la magnésie dans une liqueur d'où l'on n'ait point d'autres substances à séparer quantitativement, et qu'il n'existe pas d'autre principe fixe qu'elle dans cette liqueur, on évapore celle-ci jusqu'à siccité, et on fait rougir la masse sèche dans un creuset de platine taré, ce qui chasse tous les sels ammoniaques, s'il y en avait dans la liqueur. On verse ensuite avec ménagement, sur la masse rougie, de l'acide sulfurique étendu d'un peu d'eau, on évapore le tout jusqu'à siccité, et l'on fait rougir un peu le résidu, afin de chasser l'acide sulfurique qui a pu être mis en excès. Le résidu est pesé; il consiste alors en sulfate magnésique neutre, d'après le poids duquel on peut calculer la quantité de la magnésie. S'il y avait déjà auparavant de l'acide sulfurique dans la liqueur, il n'est naturellement point nécessaire de sursaturer la masse sèche avec de l'acide sulfurique après la première calcination. Cependant, lorsque la liqueur contient des sels ammoniaques, on ne doit jamais y ajouter d'acide sulfurique qu'après le dégagement de ces sels, parce qu'autrement il se formerait du sulfate ammonique, qu'il est difficile de chasser sans occasioner une perte dans le résidu, attendu qu'il commence par entrer en fusion, et qu'alors il éclabousse beaucoup.

Si, en même temps que la magnésie, il existe dans la liqueur d'autres principes constituants fixes, comme, par exemple, des sels potassiques, et qu'on n'ait besoin que de déterminer la quantité de la seule magnésie, on précipite celle-ci à l'état de carbonate magnésique, par le moyen d'une dissolution de carbonate potassique. Mais comme le carbonate magnésique neutre qui devrait être précipité par le carbonate potassique neutre, éprouve, de la part de l'eau, une décomposition dont le résultat est de donner naissance à du bicarbonate magnésique soluble dans ce liquide, il faut, pour éviter cet inconvénient, faire bouillir pendant long-temps la dissolution magnésique avec un excès de carbonate potassique. Le mieux est de procéder à cette opération dans une capsule de platine, on filtre le carbonate magnésique précipité et on le lave à l'eau chaude.

Le lavage doit se faire, autant que possible, sans interruption, et ne pas durer non plus trop long-temps, parce que le carbonate magnésique n'est pas absolument insoluble dans l'eau; cependant, il se dissout plus difficilement dans l'eau chaude que dans la froide, ce qui fait que l'eau dont on se sert pour le laver doit toujours être employée aussi chaude que possible. Après avoir lavé jusqu'à ce que quelques gouttes de l'eau de lavage, évaporées sur la feuille de platine, n'y laissent plus qu'une faible tache, on sèche le carbonate magnésique, on le fait rougir et on le pèse. Il perd son acide carbonique par la calcination, qu'on ne doit point par conséquent interrompre trop tôt.

Cependant, comme il pourrait rester un peu de magnésie en dissolution si l'on ne prolongeait pas assez l'ébullition, il est à propos, après qu'on a versé un excès de carbonate potassique dans la liqueur magnésique, qu'on a fait bouillir le tout ensemble, et que la plus grande partie de la magnésie s'est déjà séparée, d'évaporer le liquide jusqu'à siccité, à une forte chaleur, dans une capsule de porcelaine, ou mieux encore de platine, en ayant soin, afin d'éviter toute perte qui pourrait résulter de la projection, de remuer la masse, principalement sur la fin. On verse sur le résidu sec de l'eau bouillante, qui souvent laisse encore un peu de carbonate magnésique non dissous. On réunit ce sel sur un filtre, et on le lave avec de l'eau bouillante.

La liqueur séparée du précipité de carbonate magnésique produit par l'ébullition, contenant d'ordinaire encore une petite quantité de carbonate magnésique avec l'excès de carbonate potassique qui s'y trouve, et devant pour cette raison être évaporée jusqu'à siccité, il n'est pas nécessaire de filtrer la liqueur tout entière après l'ébullition, et l'on n'a qu'à laisser s'opérer le dépôt du carbonate magnésique et à en décanter la liqueur encore chaude. On verse alors de l'eau chaude sur le carbonate magnésique, on le filtre et on le lave. On évapore ensuite promptement jusqu'à siccité la liqueur décantée et l'eau de lavage.

Quand on précipite la magnésie par le carbonate potassique, il faut observer plusieurs précautions, de la négligence desquelles résultent ordinairement des erreurs très-graves. Si la liqueur magnésique contient des quantités considérables de chlorure ammonique ou d'autres sels ammoniques, la totalité de la magnésie n'est précipitée par le carbonate potassique qu'après que ce dernier a décomposé les sels ammoniques. Mais cette décomposition n'a lieu d'une manière complète qu'autant qu'on ajoute un excès de carbonate potassique et qu'on fait subir une ébullition prolongée au tout. Si l'on a évaporé la liqueur jusqu'à siccité parfaite, toute l'ammoniaque a été volatilisée sous la forme de carbonate ammoniacal, qui a la même odeur que l'alcali pur. Mais ceux qui manquent d'habitude se trompent souvent dans la quantité de carbonate potassique qu'ils ajoutent. Pour reconnaître si l'on en a mis assez dans la liqueur magnésique, on chauffe celle-

et jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus d'odeur d'ammoniaque pendant l'action de la chaleur, après quoi on y ajoute de nouveau un peu de carbonate potassique. Si alors, en remettant la liqueur sur le feu, elle répand encore l'odeur de l'ammoniaque, c'est une preuve qu'elle ne contenait point une suffisante quantité de carbonate potassique. Il faut que l'eau qu'on verse sur la masse évaporée jusqu'à siccité bleuisse fortement le papier de tournesol. Si ce papier ne change pas de couleur, cela prouve qu'on n'a pas employé la quantité de carbonate potassique nécessaire pour décomposer le sel d'ammoniaque et qu'on doit ajouter une nouvelle quantité de carbonate potassique, et répéter l'évaporation jusqu'à siccité.

Autrefois on procédait à ces analyses de la manière suivante : après avoir ajouté du carbonate de potasse et précipité la magnésie par l'ébullition, on évaporait le tout jusqu'à siccité, sans séparer d'abord la magnésie, ensuite en arrosant d'eau chaude la masse desséchée, et en filtrant alors le carbonate magnésique non dissous. Cependant, suivant *de Bonsdorf*, cette méthode n'est pas aussi bonne que celle que je viens de rapporter. Pendant l'évaporation lente il se forme souvent un sel double de carbonate potassico-magnésique peu soluble qui fait que la magnésie se dissout en quantité notable dans l'eau de lavage. Ce sel double qui se produit surtout lorsque la précipitation de la magnésie par le carbonate potassique se fait à une faible chaleur, paraît se former aussi à une certaine température dans la masse en dessiccation par la réaction du carbonate potassique en excès sur le carbonate magnésique précipité.

Au carbonate potassique, on peut, dans tous les cas, substituer la potasse pure, qui précipite même mieux la magnésie. Mais alors on obtient de la magnésie pure qui est plus soluble dans l'eau que le carbonate magnésique, quoique, de même que ce dernier, elle se dissolve moins aisément dans l'eau chaude que dans la froide.

Le carbonate sodique peut être employé avec le même résultat que le carbonate potassique. *Mosander* a à la vérité indiqué que le carbonate sodique est impropre à la séparation quantitative de la magnésie, puisqu'il forme avec le carbonate magnésique un sel double qui ne se décompose pas par l'ébullition et qui est encore plus soluble dans l'eau que le sel potassique correspondant, mais *de Bonsdorf* (*Poggendorff's* Annal. Bd. xvii, S. 128) a montré plus tard, qu'au moyen des mesures de précaution rapportées ci-dessus, le carbonate sodique précipite la magnésie aussi complètement que le carbonate potassique.

Une deuxième méthode de précipiter la magnésie de ses dissolutions est celle qui consiste dans l'emploi d'une dissolution de phosphate sodique avec une addition d'ammoniaque pure ou de carbonate ammoniacal. Après la précipitation on laisse le tout en repos pendant long-temps, dans un endroit chaud. Il se forme alors un dépôt plus ou moins considérable de phosphate ammonico-magnésique bibasique qui n'est rassemblé qu'au bout d'un assez long espace de temps sous la forme d'un précipité cristallin. D'après *Berzelius*, ce sel est totalement insoluble dans la liqueur qui contient du phosphate ammoniaque, mais il se dissout en petite quantité dans l'eau pure, de sorte qu'on ne doit pas laver trop long-temps. Autrement l'eau de lavage produirait un trouble dans la liqueur qui a été filtrée précédemment et qui contient du phosphate sodique. L'exercice seul peut apprendre à quelle époque il faut interrompre le lavage. Après la dessiccation on fait rougir le précipité, ce qui, en lui faisant perdre son contenu en eau et en ammoniaque, le transforme en phosphate magnésique neutre. Durant la calcination du précipité il éclate une combustion. On calcule d'après les tables le contenu du phosphate magnésique en magnésie.

Le phosphate ammonico-magnésique bibasique n'étant pas complètement insoluble, il vaut mieux, dans des analyses exactes, précipiter la magnésie au moyen du carbonate alcalin qu'à l'aide du phosphate sodique avec une addition d'ammoniaque. Cependant lorsqu'on veut arriver promptement au résultat, il faut préférer cette dernière méthode à la précipitation par le carbonate alcalin.

Après avoir précipité la magnésie d'une liqueur par une dissolution de carbonate de potasse ou de soude, en observant les mesures de précaution indiquées ci-dessus, et lavé le précipité, on peut, au lieu d'évaporer jusqu'à siccité la liqueur filtrée avec l'excès du carbonate alcalin, précipiter la petite quantité de magnésie qu'elle renferme au moyen de phosphate sodique et d'une addition d'ammoniaque. Cette méthode est avantageuse en ce qu'elle permet de se dispenser tout à fait d'évaporer la liqueur jusqu'à siccité. Si cette évaporation ne pouvait être exécutée sans interruption et à une chaleur assez forte, il pourrait se faire que du sel sortît de la capsule d'évaporation par efflorescence et qu'il résultât de là une perte. Les commençans doivent toujours essayer, au moyen d'une dissolution de phosphate sodique avec une addition d'ammoniaque, la liqueur d'où ils croient avoir précipité intégralement la magnésie par du carbonate alcalin, avant de rejeter cette liqueur.

Comme il est déjà fort difficile de déterminer exactement la quantité de la magnésie lorsqu'elle existe seule dans une liqueur, les difficultés augmentent encore beaucoup quand il s'agit de la séparer quantitativement d'autres substances.

Manière de séparer la magnésie de la chaux. — Lorsqu'une liqueur contient de la chaux et de la magnésie, il y a, pour séparer ces deux terres, plusieurs méthodes parmi lesquelles les suivantes sont celles qu'on emploie le plus fré-

quemment. Si la liqueur contenant de la chaux et de la magnésie renferme en outre du chlorure ammonique ou d'autres sels ammoniques, ce qui arrive fort souvent, on l'étend convenablement avec de l'eau, et l'on y ajoute ensuite de l'ammoniaque pure, en aussi faible excès que possible cependant. Lorsqu'elle ne contient pas de sels ammoniques, on y ajoute une dissolution de chlorure ammonique. Cependant, si elle est acide, cette addition n'est pas nécessaire non plus, parce qu'il se forme assez de sel ammoniaque par la saturation avec de l'ammoniaque. L'ammoniaque ne produit pas de précipité quand il y a assez de sels ammoniques. S'il s'en produit un, par défaut d'une suffisante quantité d'un sel ammonique, on le dissout à l'aide d'un acide, par exemple de l'acide hydrochlorique, et l'on sursature de nouveau la liqueur avec de l'ammoniaque, dont l'addition ne détermine plus alors de précipité. Cela fait, on précipite la chaux de la liqueur par l'acide oxalique ou par l'oxalate ammonique, comme il a été dit p. 230. La magnésie n'est point précipitée par là, attendu que la présence des sels ammoniques s'y oppose, quoique l'oxalate magnésique soit par lui-même à peu près insoluble dans l'eau. Après avoir séparé l'oxalate calcique par la filtration, on précipite la magnésie de la liqueur filtrée au moyen soit du carbonate potassique, soit d'une dissolution de phosphate sodique, avec une addition d'ammoniaque, d'après les méthodes qui ont été décrites précédemment.

Une autre méthode, indiquée par *R. Phillips* et *Cooper* (*The quarterly Journal*, etc., vol. VII, pag. 302), est celle-ci. Lorsque la liqueur qu'on analyse, outre de la chaux et de la magnésie, contient encore d'autres principes constituans fixes, comme, par exemple, des alcalis, on précipite les deux terres par le carbonate potassique, en évaporant la liqueur jusqu'à siccité, ensuite on verse de l'eau chaude sur la masse sèche, et on lave les carbonates terreux avec de l'eau bouillante; puis on les sursature avec ménagement d'acide sulfurique étendu, on évapore le tout à siccité, et on fait rougir faiblement le résidu sec, dans un creuset de platine taré, afin d'expulser complètement l'acide sulfurique en excès. Si, au contraire, la dissolution ne contient point de principes fixes avec la chaux et la magnésie, et que ces terres y soient combinées avec des acides susceptibles d'être chassés par l'acide sulfurique, on l'évapore jusqu'à siccité, on fait rougir le résidu sec, quand il contient des sels ammoniques, afin de volatiliser ceux-ci, on le traite ensuite par l'acide sulfurique, et on le fait rougir de nouveau, pour chasser l'excès d'acide sulfurique. La masse rougie est pesée, et mise en digestion avec une dissolution saturée de sulfate calcique. Cette dissolution ne dissout que le sulfate magnésique, et laisse le sulfate calcique, qu'on lave avec une dissolution saturée de sulfate calcique, jusqu'à ce qu'on croie qu'il ne contient plus de sulfate magnésique. Cela fait, on rougit le sulfate calcique restant, et on le pèse. La différence de poids indique la quantité du sulfate magnésique, et d'après le poids des sulfates, on calcule la quantité des terres qu'ils contiennent. Cette méthode, qu'on peut employer avec beaucoup d'avantage dans certains cas, est un peu moins sûre que celle qui a été décrite en premier lieu. On ne peut pas savoir quand tout le sulfate magnésique est enlevé par le lavage, et même alors le filtre sur lequel on lave le sulfate calcique, reste imbibé d'une dissolution de ce sel, ce qui doit nécessairement augmenter un peu le poids de celui qu'on obtient.

Une troisième méthode de séparer l'une de l'autre la magnésie et la chaux, consiste à les dissoudre toutes deux dans un acide, et de préférence dans l'acide hydrochlorique, puis à verser dans la dissolution acide d'abord de l'acide sulfurique, ensuite assez d'alcool pour que celui-ci soit amené au degré d'un esprit très faible. Le sulfate calcique produit, qui est tout-à-fait insoluble dans cette liqueur, est lavé avec de l'alcool aussi faible que de l'eau-de-vie, et qui ne peut ni précipiter le sulfate magnésique, ni non plus dissoudre le sulfate calcique; la liqueur séparée de ce dernier par la filtration, est chauffée pendant long-temps, afin d'en chasser l'alcool par l'action d'une faible chaleur, après quoi on en précipite la magnésie. Si les deux terres étaient contenues dans une liqueur fort étendue, il faudrait concentrer celle-ci par l'évaporation, jusqu'à ce que l'alcool qu'on y ajoute formât avec elle un esprit de vin faible. Cependant il est nécessaire que la liqueur, après l'addition de l'acide sulfurique, ne contienne pas d'autre substance insoluble dans l'alcool affaibli que le sulfate calcique. Cette méthode convient surtout dans le cas où les deux terres qu'il s'agit de séparer sont combinées avec de l'acide phosphorique, ou quand la liqueur dans laquelle elles sont dissoutes contient de l'acide phosphorique. Mais, dans ce cas, il faut, après avoir séparé le sulfate calcique et fait évaporer l'alcool, précipiter la magnésie à l'état de phosphate ammonico-magnésique basique.

D'autres méthodes propres à séparer la chaux de la magnésie, peuvent être passées ici sous silence, attendu qu'elles ne donnent point un résultat aussi certain que celles qui viennent d'être décrites.

Manière de séparer la magnésie de la strontiane et de la baryte. — On n'éprouve aucune difficulté à séparer la magnésie de la strontiane et de la baryte. Ces terres sont-elles contenues dans une liqueur, on précipite la baryte et la strontiane à l'état de sulfates, après quoi, ou bien l'on détermine comme sulfate magnésique la magnésie tenue en dissolution dans la liqueur filtrée, ou bien, par le moyen du carbonate potassique, on la précipite ainsi qu'il a été dit précédemment. Le sulfate strontianique n'étant pas aussi complètement insoluble dans

l'eau que le sulfate barytique, la baryte est beaucoup plus facile à séparer de la magnésie, par cette méthode, que la strontiane.

Manière de séparer la magnésie des alcalis. — Il est fort difficile de séparer la magnésie des alcalis fixes. On convertit cette terre et l'alcali fixe en sulfates, ce qui peut se faire aisément. Si l'alcali et la magnésie sont dissous dans une liqueur qui ne contienne pas d'acide sulfurique, mais dans laquelle il y ait des sels ammoniques, on évapore la dissolution jusqu'à siccité, on fait rougir le résidu jusqu'à ce que les sels ammoniques soient dissipés, et on traite la masse rouge par l'acide sulfurique. Si l'on ajoute de l'acide sulfurique à la liqueur, avant d'avoir dissipé les sels ammoniques, il se produit trop de sulfate ammonique, dont l'expulsion par la chaleur rouge entraîne presque toujours une perte de la masse restante. Le sulfate alcalin et le sulfate magnésique sont faiblement rougis, pour chasser l'excès d'acide sulfurique. Afin de convertir complètement le bisulfate alcalin en carbonate alcalin neutre, on traite ensuite la masse par une petite quantité de carbonate ammoniacal, ainsi qu'il a été dit p. 233.

Les sulfates neutres alcalin et magnésique sont pesés et dissous dans de l'eau, à la dissolution on en ajoute une d'acétate barytique, jusqu'à ce que la totalité de l'acide sulfurique soit précipitée à l'état de sulfate barytique. On chauffe le tout, on sépare le sulfate barytique par la filtration, on évapore la liqueur filtrée jusqu'à siccité, et l'on fait rougir la masse sèche dans une capsule de platine. Par là les acétates se convertissent en carbonates, et le carbonate magnésique perd son acide carbonique en totalité ou en partie, suivant que la calcination a été plus ou moins forte. On verse de l'eau chaude sur la masse rougie, ce liquide ne dissout que le carbonate alcalin, et les carbonates barytique et magnésique restent. On sépare la dissolution du carbonate alcalin, par la filtration, de ce résidu, qu'on lave avec de l'eau chaude, le lavage ne doit pas durer trop long-temps, parce que les carbonates barytique et magnésique ne sont point absolument insolubles dans l'eau. La liqueur alcaline est évaporée jusqu'à siccité, on fait rougir le résidu sec, on le pèse, et on le convertit en chlorure métallique ou en sulfate alcalin, parce qu'il est alors plus facile de le peser.

Les carbonates barytique et magnésique qui sont restés sans se dissoudre, sont dissous dans de l'acide hydrochlorique, et l'on précipite la baryte de la dissolution par le moyen de l'acide sulfurique, après quoi on sépare le sulfate barytique par la filtration, et on évapore la liqueur jusqu'à siccité. Le résidu sec est rougi au feu et pesé, il consiste uniquement en sulfate magnésique. Si maintenant on ajoute le poids du sulfate alcalin à celui du sulfate magnésique, la somme doit être égale à celle qu'on avait obtenue avant la séparation des deux corps.

On voit que cette méthode est fort compliquée, et qu'elle ne peut pas donner de résultat d'une exactitude absolue, parce que les carbonates barytiques et magnésiques ne sont point totalement insolubles dans l'eau.

Au reste, ce qui empêche qu'on puisse séparer la lithine aussi exactement de la magnésie que la potasse et la soude, par la méthode dont on vient de lire la description, c'est que le carbonate lithique est fort peu soluble dans l'eau. Le mieux est donc, quand on n'a que de la lithine seule à séparer de la magnésie, de précipiter cette dernière au moyen d'une dissolution de carbonate sodique, de la manière rapportée ci-dessus, et de précipiter la lithine de la liqueur dissociée d'avec la magnésie par filtration, à l'état de phosphate sodico-lithique, par le procédé qui a été indiqué p. 234.

Si les alcalis fixes et la magnésie existent sous la forme de chlorures métalliques dans une dissolution, on les convertit en sulfates qu'on sépare de la manière rapportée. On peut dissocier les chlorures métalliques de ces bases d'une manière moins compliquée, après avoir évaporé leur dissolution jusqu'à siccité, en chauffant le résidu au rouge dans un petit creuset de platine au-dessus la lampe à esprit-de-vin à double courant d'air plaçant un petit fragment de carbonate ammoniacal sur le sel rougi et préalablement humecté avec une goutte d'eau, et l'exposant de nouveau à une chaleur rouge. On répète cette opération assez souvent pour qu'une nouvelle calcination ne diminue plus le poids du sel. Le chlorure de magnésium s'est alors converti en magnésie tandis que les chlorures des métaux alcalins n'ont subi aucun changement. On sépare ceux-ci de la magnésie au moyen de l'eau chaude.

Cette méthode ne donne pas des résultats tout-à-fait aussi exacts que celle qui consiste à dissocier les bases à l'état de sulfates. En effet la magnésie non dissoute renferme toujours encore des traces de chlore et il se dissout avec le chlorure du métal alcalin une trace de chlorure de magnésium et de magnésie. Cependant lorsqu'on prend les précautions convenables, le résultat ne s'écarte pas de plus de 1 pour cent de l'exactitude.

Cette méthode ne s'applique cependant qu'aux chlorures de potassium et de sodium, on ne saurait en faire usage pour séparer le chlorure de lithium de celui de magnésium, la calcination avec du carbonate ammoniacal le convertissant partiellement en carbonate lithique.

Au reste le chlorure platinique offre encore un meilleur moyen de séparer le chlorure potassique d'avec le chlorure magnésique. Après avoir enlevé par la filtration le chlorure platinico-potassique, on précipite le platine de la liqueur spiritueuse, soit au moyen d'un courant de gaz hydrogène sulfuré, soit en évaporant cette liqueur jusqu'à siccité, chauffant

le résidu au rouge, et dissolvant complétement la magnésie avec de l'acide hydrochlorique.

On a moins de peine à séparer les alcalis fixes de la magnésie, lorsque ces bases sont combinées avec de l'acide nitrique. On calcine les nitrates, ce qui peut se faire dans un creuset de platine, en ajoutant un peu de carbonate ammoniacal sec à la masse, après qu'elle a subi la première action de la chaleur, et poussant ensuite le feu avec ménagement. La calcination étant terminée, on traite le résidu par l'eau, qui dissout les alcalis, à l'état de carbonates, et laisse la magnésie.

La séparation ne présente pas non plus de difficulté quand les alcalis et la magnésie sont combinés avec de l'acide oxalique ou avec un autre acide organique, puisque par le moyen de la calcination au rouge les alcalis se convertissent en carbonates, que l'eau enlève à la magnésie (1).

VIII. ALUMINIUM.

Détermination de l'aluminium et de l'alumine. — L'alumine est complétement précipitée de ses dissolutions par l'ammoniaque et le carbonate ammoniacal. Le précipité occupe un très-grand volume, et on a de la peine à le laver, opération pour laquelle on doit préférer l'eau chaude. Il se contracte extraordinairement par la dessiccation, et il doit être bien sec avant qu'on puisse le faire rougir et le peser. La calcination demande à être faite avec précaution, parce qu'il arrive quelquefois à l'alumine sèche de décrépiter, ce qui peut entraîner de la perte.

Des deux réactifs qui viennent d'être indiqués, le carbonate ammoniacal est le meilleur pour opérer la précipitation de l'alumine, et on doit toujours y avoir recours, quand il n'y a pas nécessité d'éviter la présence de l'acide carbonique. Lors même qu'on précipite une dissolution neutre d'alumine par du carbonate ammoniacal ou par d'autres carbonates alcalins, il se produit une effervescence due à du gaz acide carbonique, parce que cet acide ne se combine point avec l'alumine. L'ammoniaque pure précipite aussi fort bien l'alumine, et l'on est obligé d'y avoir recours dans un très-grand nombre de cas où l'on ne peut pas se servir du carbonate ammoniacal. Il faut éviter d'en mettre un très-grand excès dans la liqueur, parce qu'il pourrait résulter de là que des traces d'alumine se dissolvissent, car si l'on sépare ensuite le précipité par la filtration, et qu'on chauffe la liqueur filtrée, jusqu'à ce que l'excès d'ammoniaque se soit volatilisé, il se sépare parfois des flocons insignifians, et souvent presque entièrement impondérables, d'alumine.

Il est très-inconvenant de prendre du carbonate potassique ou sodique pour précipiter l'alumine. L'un et l'autre précipitent bien l'alumine d'une manière assez complète, à froid, mais il est extrêmement difficile, et même presque impossible, d'en séparer les dernières traces de potasse ou de soude par le lavage, ce qui fait qu'en pesant l'alumine on obtient un poids un peu plus fort que celui qu'on devrait avoir. Quand on a été forcé de précipiter l'alumine par le carbonate potassique ou sodique, il faut, dans des analyses quantitatives exactes, recueillir le précipité sur un filtre, le redissoudre dans un acide, par exemple dans de l'acide hydrochlorique, et précipiter de nouveau la terre par le carbonate ammoniacal. Suivant *Magnus* l'alumine est un peu soluble dans des dissolutions de carbonate potassique ou sodique très-concentrées et bouillantes.

La nature nous offre l'alumine tellement condensée, dans le corindon, que les acides ne peuvent point l'attaquer : elle ne devient même pas soluble par eux, après avoir été fondue avec du carbonate potassique ou sodique. La même densité appartient à certaines combinaisons naturelles d'alumine avec quelques bases, dans lesquelles la terre joue le rôle d'acide par rapport à ces dernières. Telle est la combinaison de l'alumine avec la magnésie, qu'on appelle spinelle. Ces corps ne peuvent être dissous par les acides qu'après avoir été fondus avec de la potasse pure. Leur décomposition par la potasse pure ou par la baryte exige de nombreuses précautions. Le procédé qu'on suit à cet égard, est celui qu'on emploie lorsqu'on traite certaines combinaisons silicifères par de la potasse pure ou par de la baryte. Comme il en sera question fort au long lorsque je parlerai plus loin de la détermination quantitative de l'acide silicique, je ne crois pas nécessaire de le décrire ici.

Manière de séparer l'alumine de la magnésie. — Il y a plusieurs méthodes pour séparer l'alumine de la magnésie. On ajoute à la dissolution de ces deux terres autant d'une dissolution de chlorure ammonique qu'on le croit suffisant pour rendre la magnésie imprécipitable par l'ammoniaque pure. Ensuite on précipite l'alumine au moyen de l'ammoniaque. Si

(1) Voici une méthode que *Liebig* a imaginée pour démêler la magnésie d'avec la potasse et la soude (*Annalen der Pharmacie*, xe de septembre 1836, page 233). On ajoute à la liqueur du sulfure de barium cristallisé et lavé avec de l'eau froide, tel qu'il se dépose de la dissolution chaude d'un mélange fortement chauffé au rouge de spath pesant et de charbon. Toute la magnésie se précipite par là et la soude ou la potasse reste dans la liqueur à l'état de sulfure de sodium ou de potassium, mêlé avec l'excès de sulfure de barium. En neutralisant la dissolution avec de l'acide sulfurique, évaporant jusqu'à siccité, la liqueur filtrée, et chauffant le résidu au rouge, on obtient la quantité de soude ou de potasse qui était mélangée avec la magnésie. L'emploi de la baryte caustique au lieu de sulfure de barium donne absolument le même résultat.

la dissolution des deux terres est acide, il n'est pas nécessaire d'y verser du chlorure ammonique, attendu que la saturation de l'acide par l'ammoniaque donnera naissance à assez d'un sel ammonique pour maintenir la magnésie dissoute après l'addition de l'alcali volatil. L'alumine est recueillie sur un filtre et lavée, il n'y a pas besoin cependant de la laver d'une manière complète, car elle n'est point parfaitement pure, et contient encore un peu de magnésie. Lors même qu'on a préalablement ajouté une très-grande quantité de chlorure ammonique à la liqueur, on ne saurait éviter la précipitation d'un peu de magnésie, que l'alumine entraîne, suivant toute vraisemblance, en raison d'une affinité chimique qu'elle a pour elle. Afin de séparer cette petite quantité de magnésie, il faut traiter l'alumine par la dissolution de potasse pure, tandis qu'elle est encore humide. Le mieux, sous ce rapport, est de mettre le filtre humide, avec l'alumine, dans un verre à patte, et de dissoudre cette dernière dans de l'acide hydrochlorique, en évitant toutefois d'ajouter un trop grand excès de celui-ci. On filtre ensuite la liqueur, et on lave parfaitement le filtre. A-t-on fait rougir le précipité obtenu par l'ammoniaque, celui-ci ne se dissout pas complètement dans l'acide hydrochlorique : la magnésie combinée avec une petite quantité d'alumine, reste indissoute.

A la dissolution dans l'acide hydrochlorique, on ajoute de la dissolution de potasse en excès, et l'on chauffe le tout dans une capsule en porcelaine, ou mieux en platine. L'alumine est dissoute par la lessive potassique, tandis que la petite quantité de magnésie reste sans se dissoudre. La dissolution s'opère même à froid, mais il vaut toujours mieux employer le concours de la chaleur, afin que la séparation ait lieu d'une manière complète. La petite quantité de magnésie est recueillie sur un filtre et lavée, après quoi on l'introduit, avec le filtre humide, dans de l'acide hydrochlorique, qui la dissout. On lave bien le filtre, et l'on ajoute la dissolution de la petite quantité de magnésie à la liqueur contenant la plus grande partie de cette terre, qu'on a, dans le principe, séparée par la filtration du précipité auquel l'ammoniaque avait donné naissance. En mêlant les deux liqueurs l'une avec l'autre, on réunit la totalité de la magnésie, qu'on précipite ainsi qu'il a été dit dans le paragraphe consacré à la détermination de cette terre. Il reste encore à déterminer la quantité de l'alumine tenue en dissolution par la lessive potassique. On verse dans cette dissolution assez d'acide hydrochlorique pour que l'alumine précipitée au premier moment se redissolve dans un léger excès de cet acide. L'alumine est ensuite précipitée de la dissolution dans l'acide hydrochlorique par l'ammoniaque, ou mieux par le carbonate ammoniacal. Cette méthode, pour précipiter l'alumine de sa dissolution dans la potasse, est bien préférable à une autre qui coûte moins cher et qu'on emploie ordinairement. Celle-ci consiste à verser une dissolution de chlorure ammonique dans la dissolution alcaline de l'alumine, la potasse se trouve convertie par là en chlorure potassique, l'alumine se précipite, et l'ammoniaque devient libre. Mais la grande quantité de l'ammoniaque peut faire qu'un peu d'alumine reste en dissolution, l'alumine entraîne aussi, suivant Berzélius, un peu de potasse, d'où résulte une augmentation de poids.

Une autre méthode pour séparer l'alumine de la magnésie pourrait consister à dissoudre les deux terres dans un acide, par exemple, dans de l'acide hydrochlorique, en évitant toutefois de mettre un excès de cet acide, à verser dans la dissolution un excès de dissolution de potasse pure, et à chauffer le tout, l'alumine se dissoudrait, et la magnésie resterait. Mais, malgré sa brièveté, cette méthode n'est nullement préférable à celle dont je viens de donner la description, parce qu'en présence d'une grande quantité de magnésie, l'alumine ne peut être complètement séparée de cette terre par la potasse. Il est donc toujours mieux de commencer par séparer de l'alumine la plus grande partie de la magnésie, et ensuite de dissoudre la première de ces deux bases dans de la potasse. Cependant, lorsqu'on n'a que des quantités très-faibles de magnésie à séparer de quantités fort considérables d'alumine, on peut avoir recours à la seconde méthode.

Une troisième méthode pour séparer l'alumine de la magnésie, consiste à verser une dissolution de bicarbonate potassique dans la dissolution étendue d'eau de ces deux terres. Il se produit ainsi une vive effervescence, l'alumine est précipitée complètement, et la magnésie reste dissoute. On lave le précipité. Ordinairement on le sèche ensuite, on le fait rougir, et on en détermine la quantité. Cependant j'ai déjà dit plus haut qu'il est plus exact, après avoir précipité l'alumine par un sel potassique, de la redissoudre dans de l'acide hydrochlorique, et de la précipiter de cette dissolution au moyen de l'ammoniaque, ou mieux du carbonate ammoniacal. Lors donc qu'on a lavé suffisamment l'alumine précipitée, on met le filtre humide avec le précipité dans un verre à patte, on dissout ce dernier dans de l'acide hydrochlorique, on filtre la dissolution, on lave bien le filtre, et on précipite de nouveau l'alumine. On fait bouillir pendant longtemps la dissolution de la magnésie dans le bicarbonate potassique, ce qui précipite la majeure partie de la magnésie à l'état de carbonate. Quant à la magnésie qui n'a pas été précipitée par l'ébullition, on l'obtient soit en évaporant promptement la liqueur jusqu'à siccité, soit en y versant une dissolution de phosphate sodique et ajoutant de l'ammoniaque (p. 242).

Manière de séparer l'alumine de la chaux. — Il n'y a aucune difficulté à séparer l'alumine de

la chaux. La dissolution de ces deux terres est sursaturée avec de l'ammoniaque pure, qui ne précipite que l'alumine seule. Mais il faut observer ici une précaution, de la négligence de laquelle pourraient fort souvent résulter de graves erreurs dans des analyses quantitatives. On sait en effet que la chaux n'est point précipitée par l'ammoniaque; cependant lorsqu'on sursature avec de l'ammoniaque une dissolution qui contient de la chaux, la liqueur attire l'acide carbonique de l'air au bout d'un laps de temps plus ou moins long, et des cristaux de carbonate calcique, semblables à des grains de sable, se déposent sur les parois du verre. La formation plus ou moins rapide de ces cristaux dépend du plus ou moins d'excès de l'ammoniaque, ou du plus ou moins d'eau dont la dissolution se trouve étendue. Par conséquent, lorsqu'on veut séparer l'alumine de la chaux au moyen de l'ammoniaque, il faut éviter de mettre un grand excès de cet alcali, on doit en outre, recueillir aussi promptement que possible, sur un filtre, l'alumine qui s'est précipitée, afin qu'il ne s'y mêle point de carbonate calcique; il faut enfin, pendant la filtration, tenir l'entonnoir couvert avec une plaque de verre, afin d'éviter autant que possible le contact de l'air atmosphérique. L'ammoniaque dont on se sert doit être exempte de carbonate ammoniacal. Celle qui a été conservée pendant long temps contient une certaine quantité de ce sel.

On verse ensuite de l'oxalate ammonique dans la liqueur séparée de l'alumine par la filtration, pour en précipiter la chaux. On pèse alors l'alumine, après l'avoir calcinée, on verse un peu d'eau dessus, et l'on y ajoute de l'acide hydrochlorique concentré; s'il se produit une effervescence, on conclut de là qu'elle contient du carbonate calcique.

Manière de séparer l'alumine de la magnésie et de la chaux. — Lorsqu'on a de l'alumine à séparer de la chaux et de la magnésie, on ajoute ordinairement du chlorure ammonique à la dissolution, et on précipite ensuite l'alumine par le moyen de l'ammoniaque pure. Si la dissolution est très-acide, l'addition du chlorure ammonique n'est point nécessaire, parce que la sursaturation avec l'ammoniaque produit assez de sel ammonique. On filtre rapidement et à l'abri du contact de l'air l'alumine précipitée, afin qu'il ne puisse pas s'y mêler de carbonate calcique. On verse de l'oxalate ammonique dans la liqueur filtrée, pour en précipiter la chaux. La liqueur séparée de l'oxalate calcique par la filtration contient alors la plus grande partie de la magnésie; une petite partie de cette terre s'est précipitée avec l'alumine. On dissout cette dernière dans une dissolution de potasse pure, comme il a été dit précédemment, et l'on en sépare ainsi la petite quantité de magnésie, qu'on dissout dans de l'acide hydrochlorique. On réunit cette dissolution à la liqueur qui a été séparée par la filtration du précipité d'oxalate calcique, et qui contient la plus grande partie de la magnésie. La magnésie est alors précipitée par le moyen du carbonate potassique, de la manière qui a été prescrite plus haut.

Une seconde méthode pour séparer ces terres, consiste à verser dans la dissolution une dissolution de bicarbonate potassique, à l'aide de laquelle on cherche à précipiter seulement l'alumine, en conservant la chaux et la magnésie dissoutes. La liqueur séparée de l'alumine par la filtration est évaporée jusqu'à siccité. Lorsqu'ensuite on traite la masse sèche par de l'eau chaude, il reste du carbonate calcique et du carbonate magnésique, qu'on sépare l'un de l'autre par l'une des méthodes qui ont été décrites quand j'ai parlé de la détermination de la magnésie. Dans ce cas, cependant, la plus avantageuse des méthodes est celle qui consiste à convertir les deux terres en sulfates, et à les séparer l'une de l'autre par la dissolution du sulfate calcique. Il faut encore remarquer, relativement à cette séparation de l'alumine d'avec la chaux et la magnésie, qu'on ne peut y avoir recours que quand la quantité de chaux est extrêmement peu considérable. Au moyen du bicarbonate potassique, la chaux et la magnésie sont transformées en bicarbonates. Le bicarbonate magnésique est assez soluble dans l'eau, tandis que le bicarbonate calcique y est fort peu soluble. Ainsi donc, quand la quantité de chaux est un peu considérable, il faut étendre la dissolution de beaucoup d'eau, avant d'y ajouter du bicarbonate potassique, et malgré cette précaution on a toujours à craindre que l'alumine précipitée ne contienne du carbonate calcique.

Manière de séparer l'alumine de la strontiane. — Pour séparer l'alumine de la strontiane, on se sert de l'ammoniaque pure, de même que pour séparer l'alumine de la chaux. Les mêmes précautions sont également nécessaires dans ce cas. Il faut filtrer très-rapidement l'alumine précipitée, afin qu'il ne s'y mêle point de carbonate strontianique, car les dissolutions de strontiane, lorsqu'elles sont mêlées avec de l'ammoniaque, attirent l'acide carbonique de l'air atmosphérique, comme celles de la chaux le font en pareille circonstance.

Manière de séparer l'alumine de la baryte. — On sépare l'alumine de la baryte par le moyen de l'acide sulfurique, qui précipite cette dernière. La liqueur étant filtrée, pour obtenir le sulfate barytique à part, on y verse de l'ammoniaque ou du carbonate ammoniacal, qui en précipite l'alumine.

Manière de séparer l'alumine des alcalis. — On sépare l'alumine des alcalis fixes à l'aide de l'ammoniaque ou du carbonate ammoniacal, qui précipite la terre. La liqueur ayant été filtrée, on l'évapore jusqu'à siccité, puis on fait rougir la masse sèche dans un creuset de platine taré. La calcination dissipe le sel ammonique auquel l'ammoniaque avait donné naissance en s'u-

nissant à l'acide avec lequel l'alumine était combinée, et l'alcali reste avec l'acide auquel il était uni, dans la dissolution, avant d'avoir été séparé de l'alumine. Si l'acide avec lequel l'alumine et l'alcali se trouvaient combinés est de l'acide sulfurique, il faut encore avoir soin, en faisant rougir le sulfate alcalin, de le traiter par du carbonate ammoniacal, ainsi qu'il a été dit p. 234.

Manière de séparer l'alumine de la magnésie, de la chaux et des alcalis. — Quand il s'agit de séparer l'alumine de la magnésie, de la chaux et d'un alcali fixe, ce qui arrive souvent, surtout dans les analyses de substances minérales, on commence par ajouter du chlorure ammonique à la dissolution de ces substances, après quoi on y verse de l'ammoniaque pure, qui précipite l'alumine, avec un peu de magnésie. Si la dissolution est très-acide, on n'a pas besoin d'ajouter de chlorure ammonique. On filtre rapidement le précipité, afin qu'il ne s'y mêle point de carbonate calcique. La chaux est précipitée de la liqueur filtrée par le moyen de l'oxalate ammonique. On sépare ensuite la petite quantité de magnésie qui s'est précipitée en même temps que l'alumine, à l'aide d'une dissolution de potasse, on la dissout dans un acide, et l'on ajoute la dissolution à la liqueur qui a été séparée de l'oxalate calcique par la filtration. On évapore cette liqueur jusqu'à siccité, et on fait rougir la masse sèche, afin de dissiper les sels ammoniques, puis on ajoute avec circonspection de l'acide sulfurique, on chauffe le tout, et on finit par le faire rougir doucement. Quant à séparer le sulfate magnésique du sulfate alcalin, on s'y prend pour cela comme il a été dit précédemment, p. 244.

11. GLUCIUM.

Détermination du glucium et de la glucine. — La glucine est complètement précipitée de ses dissolutions par l'ammoniaque pure. Le précipité a beaucoup de ressemblance avec l'alumine précipitée. Il est également très-volumineux, mais il se resserre beaucoup par l'effet de la dessiccation.

Manière de séparer la glucine de l'alumine. — Pour séparer la glucine de l'alumine, on met à profit sa solubilité dans les carbonates alcalins, parmi lesquels on choisit le carbonate ammoniacal. La séparation peut s'effectuer par deux méthodes différentes.

Suivant l'une de ces méthodes, on ajoute une dissolution concentrée de carbonate ammoniacal à la liqueur qui contient l'alumine et la glucine, on bouche le flacon, et on laisse le tout reposer pendant quelque temps, en l'agitant fréquemment. Il est nécessaire de mettre le carbonate ammoniacal en très-grand excès, parce qu'une petite quantité de ce réactif précipite la glucine, et qu'il n'y en a qu'une très-grande proportion qui redissolve peu à peu le précipité produit dans les premiers momens. On verra donc le volumineux précipité qui se forme après l'addition du carbonate ammoniacal ou excès, diminuer d'une manière graduelle, parce que la glucine se dissout peu à peu. On rassemble ensuite l'alumine sur un filtre, on la lave, et on en détermine le poids, après l'avoir séchée et l'avoir fait rougir au feu. La liqueur séparée de l'alumine par la filtration, est évaporée jusqu'à siccité dans une capsule de porcelaine ou mieux de platine. A mesure que le carbonate ammoniacal se volatilise, la glucine se précipite et trouble la liqueur. La masse sèche est composée de glucine et d'un sel que l'ammoniaque a produit avec l'acide auquel la glucine et l'alumine étaient unies. On fait rougir cette masse sèche, ce qui dissipe le sel ammoniaque et ne laisse que la glucine seule, dont on détermine le poids.

La seconde méthode pour séparer la glucine de l'alumine, est celle-ci. On précipite les deux terres ensemble par le moyen de l'ammoniaque pure. Le volumineux précipité est réuni sur un filtre, puis enlevé de dessus ce filtre, qu'on traite ensuite par de l'acide hydrochlorique, et qu'on lave bien. Cette dissolution et le précipité humide sont mis ensemble dans une bouteille, et on les fait digérer, pendant un laps de temps assez long, avec un excès de carbonate ammoniacal, qui dissout peu à peu la glucine. Le reste de l'opération ne diffère point de ce qui a lieu dans la méthode précédente.

Lorsqu'il s'agit seulement de séparer la glucine de l'alumine, la première méthode est préférable à la seconde, mais on emploie celle-ci dans certains cas où l'on est obligé de précipiter les deux terres ensemble, afin de les débarrasser ainsi d'autres substances qui sont mêlées avec elles.

Manière de séparer la glucine de la magnésie. — On peut recourir, pour séparer la glucine de la magnésie, à la première des méthodes usitées pour séparer l'alumine de la magnésie, à celle dont j'ai donné la description p. 248, car la glucine, de même que l'alumine, est très-soluble dans une dissolution de potasse pure.

Manière de séparer la glucine de la chaux, de la strontiane, de la baryte et des alcalis. — On sépare aussi la glucine de la chaux de la même manière précisément que l'alumine de la chaux, par le moyen de l'ammoniaque (p. 248); on s'y prend également de même pour la séparer de la strontiane, de la baryte et des alcalis fixes.

1. THORIUM.

Détermination du thorium et de la thorine. — La thorine est complètement précipitée de ses dissolutions par l'ammoniaque pure, ainsi que par une dissolution de potasse pure. Le précipité obtenu, surtout quand on s'est servi d'une dissolution de potasse pour le produire, est difficile à laver, comme celui qui consiste en alumine.

Cependant il existe encore, d'après *Berzélius* (*Poggendorff's* Annal. Bd. XVI, S. 410), une manière particulière de précipiter la thorine, qui permet de la séparer d'autres substances mêlées avec elle. Si l'on ajoute du sulfate potassique sous forme solide à la dissolution de cette terre dans un acide, il ne se produit pas de précipité au premier abord, mais peu à peu la liqueur devient trouble, et, à mesure que le sel se dissout, il se dépose, tant au fond que sur les parois du verre une poudre cristalline blanche, qui est du sulfate thorico-potassique. Quand la dissolution de thorine est neutre, ou très-concentrée, on n'obtient pas de cette manière la totalité de la thorine précipitée à l'état de sulfate thorico-potassique parce que le sulfate potassique se couvre bientôt d'une croûte mince de sel double, qu'on ne peut pas séparer complétement par l'agitation, et qui empêche la réaction de continuer à s'opérer. Cependant, lorsqu'on emploie une dissolution de sulfate potassique saturée par l'ébullition et chaude encore, et qu'on la verse dans la dissolution thorique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de trouble, après le refroidissement, la thorine se trouve précipitée en totalité, même lorsque la dissolution contenait un excès d'acide. Il est bon, néanmoins, quand la dissolution thorique est fort acide, d'y verser de l'ammoniaque, pour l'amener presque au point de saturation, avant d'y ajouter le sulfate potassique. Le sulfate thorico-potassique doit être lavé avec une dissolution saturée et froide de sulfate potassique, dans laquelle ce sel est absolument insoluble. Après quoi, tandis qu'il est encore sur le filtre, on verse dessus de l'eau bouillante, qui le dissout sans laisser de résidu. On précipite ensuite la thorine de la dissolution par le moyen d'une dissolution de potasse pure.

Manière de séparer la thorine de l'alumine et de la glucine. — Cette séparation s'effectue au moyen d'une dissolution de potasse pure, dans laquelle les deux dernières terres sont solubles. La dissolution qui contient les terres est précipitée par un excès de dissolution de potasse, avec laquelle on fait encore bouillir le précipité de thorine que l'on obtient ainsi. On sépare ce dernier par la filtration, après quoi l'alumine et la glucine peuvent être précipitées de la liqueur alcaline filtrée, par les moyens qui ont été indiqués p. 246.

Manière de séparer la thorine de la magnésie. — *Berzélius* a opéré cette séparation en ajoutant à la dissolution acide des deux terres dans l'acide hydrochlorique de l'ammoniaque, qui précipite la thorine, tandis que la magnésie reste dissoute, à cause du chlorure ammonique qui s'est produit.

Manière de séparer la thorine de la chaux. — Cette séparation s'opère aisément par l'ammoniaque, lorsque les deux terres sont dissoutes. La thorine précipitée doit être filtrée rapidement, précaution sans laquelle, au contact de l'air, il pourrait s'y mêler du carbonate calcique.

Manière de séparer la thorine des alcalis. — Cette séparation s'exécute également au moyen de l'ammoniaque.

XI. YTTRIUM.

Détermination de l'yttrium et de l'yttria. — L'yttria peut être précipitée de ses dissolutions par les alcalis purs. On peut pour cela, recourir, dans la plupart des cas, à l'ammoniaque. Cependant, lorsque l'yttria est dissoute dans de l'acide nitrique, et surtout quand elle l'est dans de l'acide sulfurique, il ne faut se servir que de potasse pure, parce qu'en pareille circonstance l'ammoniaque précipite des sous-sels yttriques. Mais même en procédant de cette manière, il est presque impossible, suivant *Wœhler*, (*Poggendorff's* Annalen, Bd XIII, S. 581), de débarrasser entièrement l'yttria du sulfate potassique.

Manière de séparer l'yttria de l'alumine et de la glucine. — On sépare l'yttria de l'alumine et de la glucine en chauffant la dissolution de ces terres avec une dissolution de potasse; l'alumine et la glucine sont dissoutes par cette dernière.

Manière de séparer l'yttria de la magnésie. — On peut séparer l'yttria de la magnésie par l'ammoniaque, après avoir ajouté du chlorure ammonique à la dissolution.

Manière de séparer l'yttria de la chaux, de la strontiane, de la baryte et des alcalis. — Pour séparer l'yttria de ces bases, on emploie les mêmes moyens que pour séparer l'alumine de ces dernières.

XII. CÉRIUM.

Détermination du cérium et de ses oxides. — Les oxides du cérium peuvent être précipités de leurs dissolutions par l'ammoniaque pure. Mais il vaut encore mieux se servir pour cela d'une dissolution de potasse pure, attendu que, d'après *Berzélius*, l'ammoniaque ne précipite guère que des sous-sels. On sèche le précipité, on le fait rougir et on le pèse. Après la calcination, il n'est composé que d'oxide cérique, lors même que de l'oxide céreux le constituait avant cette opération. Lorsqu'il n'existe que de l'oxide céreux dans la substance qu'on analyse, on doit en calculer la quantité d'après celle de l'oxide cérique qu'on obtient.

Manière de séparer les oxides du cérium de l'yttria. — Suivant *Berzélius*, on emploie, pour séparer les oxides du cérium de l'yttria, avec laquelle ils sont très-souvent mêlés, un procédé semblable à celui qui peut servir pour séparer la thorine de plusieurs substances. A la dissolution contenant l'yttria et les oxides du cérium, ou seulement l'un d'eux, qu'elle soit acide ou neutre, on ajoute un cristal de sulfate potassique cristallisé. Le mieux, dans ce cas, est que la croûte saline dépasse un peu le niveau de la liqueur, afin que toutes les parties

de celle-ci puissent être saturées de sulfate potassique. Les oxides du cérium et l'yttria ont la propriété de produire des sels doubles en se combinant avec la potasse et l'acide sulfurique; mais, parmi ces sels doubles, celui qui résulte de l'yttria est soluble, tandis que ceux auxquels les oxides du cérium donnent naissance, sont insolubles dans une dissolution saturée de sulfate potassique. Le précipité déterminé par les oxides du cérium est pulvérulent, il a une couleur *blanche* quand il contient de l'oxide céreux, et une couleur citrine lorsqu'il contient de l'oxide cérique. On lui laisse le temps de se réunir, et on le recueille sur un filtre au bout de vingt-quatre heures, quand la dissolution est saturée de sulfate potassique, ensuite on le lave avec une dissolution concentrée de ce dernier sel. Après quoi on le dissout dans de l'eau bouillante, et l'on précipite la dissolution par une dissolution de potasse pure, mise en assez grand excès, avec laquelle on la laisse digérer à chaud; si l'on néglige cette précaution, on court le risque que le précipité contienne des sous-sels. Après avoir lavé ce précipité, on le fait rougir, ce qui lui donne une teinte brune de cannelle, et le convertit complétement en oxide cérique, s'il contenait auparavant de l'oxide céreux. La liqueur de laquelle les oxides du cérium ont été séparés, contient alors du sulfate yttrico-potassique, on en précipite l'yttria par le moyen de la dissolution de potasse.

Manière de séparer les oxides du cérium des terres et des alcalis. — On sépare les oxides du cérium de la glucine, de l'alumine, de la magnésie, de la chaux, de la strontiane, de la baryte et des alcalis fixes, par le même procédé que celui auquel on a recours pour séparer l'yttria de ces substances.

XIII. ZIRCONIUM.

Détermination du zirconium et de la zircone. — La zircone est précipitée de ses dissolutions par l'ammoniaque pure et aussi par la dissolution de potasse pure, cependant il arrive très-souvent à l'ammoniaque de précipiter, non de la zircone pure, mais des sous-sels. Après avoir lavé le précipité, qui est volumineux, on le fait rougir avec ménagement, opération dans laquelle on voit apparaître un dégagement de lumière, et ensuite on le pèse. Il se précipite aussi de la zircone, suivant *Berzélius* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. IV, S. 136), quand on mêle une dissolution d'un sel zirconique avec une dissolution de sulfate potassique. Si l'on ajoute assez de sulfate potassique en cristaux pour en saturer la liqueur, la plus grande partie de la zircone est précipitée, la séparation complète de cette terre a lieu quand on neutralise exactement avec de la potasse l'acide contenu dans la dissolution. Il se produit ainsi un sous-sulfate zirconique qui contient de la potasse, ce sel est soluble en partie dans l'eau pure, c'est pourquoi il faut le laver avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu d'ammoniaque. On le fait ensuite bouillir avec une dissolution de potasse pure: il reste de l'hydrate zirconique pur. La zircone peut, de cette manière, être séparée de certaines substances.

Manière de séparer la zircone des terres et des alcalis. — La zircone est, comme les oxides du cérium, l'yttria et principalement la glucine, soluble dans les carbonates alcalins, elle se dissout surtout avec une grande facilité, d'après *Berzélius*, dans les bicarbonates sodique et potassique, dont cependant la dissolution ne dissout qu'avec une lenteur extrême la zircone déjà précipitée. Mais lorsqu'on verse goutte à goutte une dissolution de zircone dans une dissolution de bicarbonate sodique ou potassique, la solution s'opère d'une manière très-rapide. La zircone se précipite de la dissolution lorsqu'on la fait bouillir, qu'on y ajoute ensuite du chlorure ammonique, et qu'on la fait encore bouillir. En effet, une portion de la zircone est dissoute par l'acide carbonique en excès, et c'est par conséquent celle-là qui se précipite par l'ébullition, une autre est dissoute dans le carbonate alcalin simple, et celle-ci est précipitée par l'ammoniaque du chlorure ammonique décomposé.

On peut, de cette manière, séparer la zircone de l'alumine, on peut également la séparer par le même procédé de la magnésie, de la chaux, de la strontiane, de la baryte et des alcalis fixes. Mais les moyens propres à la séparer fort exactement des oxides du cérium, de l'yttria et de la glucine, sont encore à trouver, la meilleure méthode que l'on connaisse jusqu'à présent, est, d'après *Berzélius* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. IV, S. 200), la suivante: On mêle la dissolution bouillante avec du sulfate potassique, ce qui précipite la plus grande partie de la zircone à l'état de sous-sel, on ajoute ensuite à la dissolution, qui est acide, un peu d'ammoniaque, mais pas assez pour neutraliser l'acide libre, sans quoi les oxides du cérium, l'yttria et la glucine se précipiteraient. On lave le sous-sulfate zirconique qui s'est précipité avec de l'eau pure, dans laquelle il se dissout cependant en petite quantité, après quoi on le traite par la dissolution de potasse pure, ainsi qu'il a été dit précédemment. Quant à la liqueur séparée du sel zirconique par la filtration, on a recours, pour en précipiter les autres substances, aux méthodes qui ont déjà été décrites.

XIV. MANGANÈSE.

Détermination de l'oxide manganeux. — L'oxide manganeux peut être précipité par plusieurs des réactifs dont on se sert pour précipiter la magnésie, avec laquelle il a de la ressemblance, sous le rapport de ses propriétés chimiques. Le meilleur de tous est le carbonate potassique. La précipitation de l'oxide manganeux par ce sel exige qu'on observe un grand nombre des précautions sur lesquelles je me suis étendu

en traitant de la détermination quantitative de la magnésie. La précipitation doit se faire à la chaleur de l'ébullition. On peut ensuite évaporer jusqu'à siccité, à une forte chaleur, la liqueur séparée du carbonate manganeux par la filtration et verser de l'eau chaude sur la masse sèche, qui peut laisser encore un peu de carbonate manganeux indissous.

Le carbonate manganeux est absolument insoluble dans l'eau, et se laisse par conséquent mieux laver que le carbonate magnésique. On sèche ensuite ce sel, on le fait rougir dans un creuset de platine, et on le pèse. La calcination lui enlève son acide carbonique, et le convertit en oxide manganoso-manganique, ce qui exige cependant une chaleur assez forte, quoiqu'il ne soit pas nécessaire de pousser celle-ci au-delà du rouge obscur. D'après le poids de l'oxide manganoso-manganique, on détermine celui de l'oxide manganeux, et le manganèse existait sous ce dernier état dans la substance qu'on a analysée.

Lorsque la liqueur de laquelle on doit précipiter l'oxide manganeux par le moyen du carbonate potassique, contient des quantités considérables de chlorure ammonique ou d'autres sels ammoniques, il faut procéder de la même manière que quand on a de la magnésie à précipiter par du carbonate potassique, et ne pas se tromper relativement à la quantité qu'on doit ajouter de ce dernier.

L'oxide manganeux est précipité aussi, comme la magnésie, par une dissolution de potasse pure. Le précipité, qui est de l'hydrate manganeux, a d'abord une teinte blanche; mais, tandis qu'on le lave sur un filtre, il change bientôt de couleur, en absorbant de l'oxigène, et devient noir à partir de la surface. On le convertit également en oxide manganoso-manganique par une forte calcination.

Cependant il n'y a qu'un petit nombre de cas dans lesquels on se serve de la potasse pure pour précipiter l'oxide manganeux; on préfère ordinairement le carbonate potassique.

L'oxide manganeux peut bien être déterminé à l'état de sulfate, quand il existe seul dans une liqueur de laquelle on n'a point d'autre substance à séparer quantitativement, et qui ne contient pas d'autre principe constituant fixe que lui, mais ce mode de détermination ne réussit pas alors aussi bien qu'à l'égard de la magnésie. Quand on fait rougir du sulfate manganeux au contact de l'air, il perd une faible partie de son acide, et de là vient qu'après la calcination une très-petite quantité du sel n'est plus dissoute par l'eau. Cependant cette quantité se réduit réellement à fort peu de chose, lorsque le sulfate manganique n'a point été calciné fortement, et il y a une foule de cas où l'on peut recourir à cette méthode, pour déterminer quantitativement l'oxide manganeux d'une manière plus expéditive. La marche à suivre est, du reste, la même que celle dont j'ai précédemment donné la description à l'article de la magnésie (p. 241). Il est bon, quand on opère ainsi, d'éviter un très-grand excès d'acide sulfurique, parce qu'on a de la peine à l'expulser sans que le résidu éprouve de perte.

Détermination de l'oxide manganique et du suroxide de manganèse. — Si le manganèse est contenu à l'état d'oxide manganique dans la liqueur, ce qui arrive rarement, on peut précipiter ce dernier par l'ammoniaque. Le précipité d'oxide manganique ainsi obtenu se convertit en oxide manganoso-manganique par une forte calcination, mais comme cette transformation exige une chaleur plus intense que celle qu'on peut produire avec une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, et que, même en chauffant peu, on ne peut pas être parfaitement certain de n'avoir point fait éprouver une perte d'oxigène à l'oxide, il est mieux de commencer par convertir l'oxide manganique en oxide manganeux dans la liqueur, ou, si le manganèse se trouve dans cette dernière à l'état de chlorure manganique, de transformer celui-ci en chlorure manganeux. Le meilleur moyen, pour arriver au but, est d'ajouter de l'acide hydrochlorique à la dissolution et de la chauffer long-temps; le chlorure manganique se convertit par là en chlorure manganeux, avec dégagement de chlore. Il ne faut pas, au lieu d'acide hydrochlorique, mettre du sucre, de la gomme ou d'autres substances organiques dans la dissolution, comme on l'a proposé. La transformation du chlorure manganique en chlorure manganeux s'accomplit bien de cette manière, mais la présence de substances organiques non volatiles peut, dans une foule de cas, être nuisible et s'opposer à la précipitation d'un grand nombre de substances par les alcalis. L'alcool serait ce qui conviendrait le mieux, si l'on voulait employer cette méthode pour convertir l'oxide manganique en oxide manganeux.

Lorsqu'on doit examiner soit l'oxide manganique que la nature nous offre tant à l'état de pureté qu'à celui de combinaison avec de l'eau, soit du suroxide de manganèse et des substances qui en contiennent, ce qu'il y a de mieux à faire, si ces substances ne contiennent pas d'autres principes constituans fixes que le manganèse, c'est de les faire rougir jusqu'à ce que celui-ci soit complètement transformé en oxide manganoso-manganique. La perte en poids est due à de l'oxigène, quand la combinaison ne contient aucune substance volatile, lorsque, par exemple, il n'y a point d'eau. Je ferai connaître plus loin (à l'article *Hydrogène*) comment on s'y prend pour déterminer le poids de l'eau.

L'oxide manganoso-manganique est un degré d'oxidation du manganèse, qui, d'après les expériences d'*Arfwedson* (*Afhandlingar i Fysik*, t. VI, p. 227), ne change point par l'action de la chaleur rouge. L'oxide manganeux et le carbonate manganeux passent aisément à cet état, lorsqu'on les fait rougir fortement dans

un creuset de platine, au-dessus d'une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, en ne s'opposant pas complètement à l'accès de l'air. Cependant l'oxide manganique et le suroxide de manganèse ne se convertissent en oxide mangenoso-manganique qu'au rouge-blanc. Il est donc nécessaire de les faire rougir au feu de charbon dans un petit creuset de platine taré qu'on a placé dans un creuset plus grand.

S'il existe encore des substances étrangères dans celle qu'on analyse, on dissout celle-ci dans de l'acide hydrochlorique, avec le secours de la chaleur; on traite ensuite la dissolution de manière à séparer l'oxide manganeux des principes constituans étrangers qui peuvent se trouver avec lui.

Manière de séparer l'oxide manganeux de la zircone, des oxides du cérium, de l'yttria et de la thorine. — On peut fort bien employer, pour séparer l'oxide manganeux de ces substances, le procédé auquel on a recours pour les isoler de la magnésie. L'oxide manganeux n'est point précipité par l'ammoniaque, lorsque la dissolution contient une très-grande quantité de chlorure ammonique. Les autres substances, au contraire, sont précipitées par cet alcali. Une précaution importante à observer dans cette opération, c'est de filtrer promptement le précipité, parce que l'oxide manganeux ne tarde pas à absorber de l'oxygène dans la dissolution ammoniacale, et qu'il se sépare ainsi à l'état d'oxide manganique. On parvient mieux par le sulfate potassique que par l'ammoniaque, à séparer l'oxide manganeux des oxides du cérium et de la thorine, ces substances étant précipitées par lui de la manière qui a été indiquée (p. 249 et 250). Après leur précipitation, on précipite à son tour l'oxide manganeux.

Manière de séparer l'oxide manganeux de l'alumine et de la glucine. — On peut aussi recourir à la même méthode pour séparer l'oxide manganeux de l'alumine et de la glucine. Mais toujours alors, même lorsque la liqueur contient beaucoup de chlorure ammonique, l'ammoniaque pure précipite un peu d'oxide manganeux avec l'alumine et la glucine. On s'en aperçoit à ce que les terres précipitées ne tardent pas à se colorer un peu en brunâtre au contact de l'air, parce que, sous l'influence de ce dernier, la petite quantité d'oxide manganeux se convertit en oxide manganique. C'est pourquoi il faut redissoudre l'alumine et la glucine précipitées dans une dissolution de potasse pure, qui n'attaque point l'oxide manganique. Au total, on doit procéder comme on a coutume de le faire pour séparer la magnésie de l'alumine au moyen de l'ammoniaque, et ainsi qu'il a été dit précédemment, p. 247.

On peut aussi séparer immédiatement l'alumine, la glucine et l'oxide manganeux par la potasse, en faisant bouillir légèrement la dissolution avec un excès de dissolution de potasse pure. Cependant si la liqueur contient beaucoup de sels ammoniques, il est mieux et moins dispendieux de décomposer celle-ci à chaud par le carbonate potassique.

Le bicarbonate potassique, au contraire, ne saurait servir à séparer l'oxide manganeux de l'alumine, parce que l'oxide manganeux n'est dissous qu'en très-petite quantité par ce sel.

Manière de séparer l'oxide manganeux de la magnésie. — On procède de la manière suivante pour séparer l'oxide manganeux de la magnésie. A la dissolution de ces deux substances on ajoute assez de chlorure ammonique pour que l'ammoniaque qu'on vient ensuite à y verser ne produise plus de précipité. Si la dissolution est acide, on n'a pas besoin d'ajouter de chlorure ammonique, parce que la saturation, au moyen de l'ammoniaque, fait naître assez d'un sel ammonique. On ajoute ensuite assez de sulfhydrate ammonique pour que tout l'oxide manganeux soit précipité à l'état de sulfure manganeux. Il n'est même pas nécessaire ici que le sulfhydrate ammonique ne contienne point d'ammoniaque libre. L'oxide manganeux est précipité à l'état de sulfure manganeux, avec une couleur de chair tirant davantage sur le rouge quand ce dernier est en assez grande quantité. Lorsque tout s'est parfaitement déposé, on filtre la liqueur; si l'on voulait filtrer celle-ci avant que le précipité se fût complètement rassemblé, elle passerait avec trop de lenteur à travers le papier. Le sulfure manganeux est ensuite lavé, non avec de l'eau pure, mais avec de l'eau à laquelle on a ajouté du sulfhydrate ammonique.

Après avoir subi le lavage, il change très-promptement de couleur sur le filtre, il absorbe de l'oxygène, et devient à la surface d'abord brun, puis enfin noir. La promptitude avec laquelle le sulfure manganeux s'oxide, fait qu'il est absolument nécessaire ici que la filtration et le lavage se succèdent d'une manière immédiate. La même cause empêche aussi qu'on puisse calculer la quantité de l'oxide manganeux d'après le poids de ce sulfure. C'est pourquoi on l'introduit avec précaution, ainsi que le filtre humide, dans un verre à patte, et l'on verse dessus de l'acide hydrochlorique. Il se dégage du gaz sulfide hydrique. On chauffe le verre très-doucement, jusqu'à ce que la liqueur n'exhale plus l'odeur de ce gaz. Alors on filtre celle-ci, et on en précipite l'oxide manganeux, à l'aide du carbonate potassique. On peut aussi convertir l'oxide manganeux en sulfate manganeux, comme il a été dit précédemment, p. 251.

La liqueur séparée du sulfure manganeux par la filtration contient la totalité de la magnésie. On commence par la rendre un peu acide, en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, afin de détruire l'excès qu'on a mis de sulfhydrate ammonique, et on la laisse digérer long-temps, à une douce chaleur, jusqu'à ce qu'il ne s'en exhale plus d'odeur de sulfide hydrique. Alors on filtre cette liqueur, de laquelle s'est séparé

de soufre très-divisé, et on détermine quantitativement la magnésie qui s'y trouve. On précipite celle-ci par le carbonate potassique, ou, ce qui vaut mieux, on la convertit en sulfate magnésique.

Souvent aussi on précipite la magnésie et l'oxide manganeux ensemble par le carbonate potassique, puis on les dissout dans de l'acide hydrochlorique, et on les sépare l'un de l'autre à l'aide des moyens qui viennent d'être décrits.

Stromeyer (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XI, S. 169.) a indiqué une autre méthode pour séparer l'oxide manganeux de la magnésie. On fait passer un courant de gaz chlore à travers la liqueur qui tient en dissolution ces deux substances, qu'ordinairement on a dissoutes dans de l'acide hydrochlorique. Ce courant de gaz chlore y produit à froid du chlorure manganique. Une dissolution de bicarbonate potassique, versée ensuite dans la liqueur, en précipite de l'oxide manganique, mais ne précipite point la magnésie. En évaporant ensuite jusqu'à siccité la liqueur filtrée, à une forte chaleur, on obtient cette dernière. *Stromeyer* prescrit, pour opérer la précipitation de la magnésie, une dissolution de phosphate sodique à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque. Au lieu du chlore gazeux, on peut employer l'eau de chlore, quand on n'a que des quantités faibles d'oxide manganeux à séparer de la magnésie. On peut également se servir du brome avec avantage, lorsque l'oxide manganeux est plus abondant.

Manière de séparer l'oxide manganeux de la chaux. On peut s'y prendre de plusieurs manières pour séparer l'oxide manganeux de la chaux. Si l'on n'a que fort peu d'oxide manganeux à séparer d'une très grande quantité de chaux, on ajoute à la dissolution assez étendue d'eau une quantité suffisante de chlorure ammonique pour que, quand ensuite on la sursature légèrement d'ammoniaque, il ne s'y forme pas de précipité. Si la dissolution est acide, on n'a pas besoin d'y ajouter de chlorure ammonique. On précipite alors la chaux au moyen de l'oxalate ammonique, puis on chauffe le tout, afin de pouvoir filtrer rapidement l'oxalate calcique; car lorsqu'on diffère la filtration, le sel se trouve mêlé avec un peu d'oxide manganique provenant de ce qu'une petite quantité de l'oxide manganeux contenu dans la liqueur a absorbé de l'oxigène et est devenu ainsi insoluble. On précipite alors l'oxide manganeux de la liqueur séparée de l'oxalate calcique par la filtration, ou on peut aussi convertir cet oxide en sulfate manganeux.

Cependant la méthode que je viens de décrire n'est point applicable quand on a beaucoup d'oxide manganeux à séparer de la chaux. En effet, dans ce cas, non-seulement il est beaucoup plus difficile d'éviter que de l'oxide manganique vienne à se mêler avec l'oxalate calcique, mais encore il peut se précipiter réellement un peu d'oxalate manganeux avec ce dernier sel, surtout lorsque la liqueur n'est pas fort étendue.

Il faut donc en pareille circonstance avoir recours à une autre méthode. On ajoute à la liqueur assez de chlorure ammonique pour que l'ammoniaque qu'on y verse ensuite ne détermine pas de précipité. Cette addition de chlorure ammonique n'est point nécessaire quand la liqueur est acide, parce que la sursaturation de celle-ci avec de l'ammoniaque produit assez de sel ammonique. On précipite ensuite l'oxide manganeux, à l'état de sulfure manganeux, par le moyen du sulfhydrate ammonique, on filtre très-promptement le sulfure après qu'il s'est un peu déposé, et l'on couvre l'entonnoir et le verre avec des plaques de verre, afin de s'opposer autant que possible au contact de l'air atmosphérique, dans la crainte que du carbonate calcique ne se mêle avec le sulfure manganeux. Le mieux est de mettre la liqueur dans une bouteille susceptible d'être bouchée, avant d'y ajouter le sulfhydrate ammonique, afin que le sulfure manganeux puisse bien se rassembler sans que l'accès de l'air atmosphérique soit à craindre. Après avoir lavé de suite le sulfure avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfhydrate ammonique, on le traite par l'acide hydrochlorique de la manière qui a été indiquée précédemment.

Quant à la liqueur qui a été séparée du sulfure manganeux par la filtration, on y ajoute de l'acide hydrochlorique jusqu'à ce qu'elle soit devenue acide, afin de détruire le sulfhydrate ammonique qui a été mis en excès, et on la chauffe doucement jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du sulfide hydrique. Pendant cette opération, il se sépare toujours des traces de soufre, dont on doit débarrasser la liqueur en la filtrant. On sursature ensuite un peu la dissolution avec de l'ammoniaque, et on précipite la chaux par l'oxalate ammonique.

On peut aussi se servir avec beaucoup d'avantage du chlore gazeux ou du brome pour séparer l'oxide manganeux de la chaux. Après que le manganèse a été converti, dans la dissolution hydrochlorique des deux bases, en chlorure ou en bromure manganique, on introduit la liqueur dans une bouteille susceptible d'être bouchée. Là, au moyen d'un léger excès d'ammoniaque étendue, on précipite l'oxide manganique, on bouche la bouteille, pour prévenir l'accès de l'air atmosphérique, et on laisse l'oxide se séparer complètement. On décante ensuite le liquide clair, on lave très-rapidement l'oxide manganique, afin qu'il ne s'y mêle pas de carbonate calcique, et on précipite la chaux de la liqueur filtrée par le moyen de l'oxalate ammonique.

Lorsque l'oxalate calcique séparé contient un peu d'oxalate manganeux, il faut, après l'avoir fait rougir, le traiter avec de l'acide nitrique très-dilué, qui dissout facilement le carbonate calcique sans toucher à l'oxide manganoso-manganique produit.

Manière de séparer l'oxide manganeux de l'alumine, de la magnésie et de la chaux. — Lorsqu'on a de l'alumine, de la magnésie et de la chaux à séparer de l'oxide manganeux, la marche qu'on doit suivre varie suivant la quantité de ce dernier. Si la quantité en est peu considérable, on ajoute du chlorure ammonique à la liqueur, précaution inutile quand elle contient de l'acide libre, puis on précipite par l'ammoniaque l'alumine, qui entraîne toujours des traces de magnésie et d'oxide manganeux. Pendant la filtration, l'alumine est garantie autant que possible du contact de l'air atmosphérique, afin qu'il ne s'y mêle point de carbonate calcique. Ensuite on précipite la chaux de la liqueur filtrée par le moyen de l'oxalate ammonique. Alors, pour séparer de l'alumine les traces d'oxide manganeux et de magnésie qui l'accompagnent, on la traite par la potasse, de la manière qui a été indiquée précédemment, p. 248 ; les petites quantités d'oxide manganeux et de magnésie sont dissoutes dans de l'acide hydrochlorique, et mêlées avec la liqueur qu'on a séparée de l'oxalate calcique par la filtration. On isole ensuite l'oxide manganeux de la magnésie par les moyens qui ont été décrits plus haut.

Lorsqu'au contraire la quantité d'oxide manganeux est assez considérable, après avoir précipité par l'ammoniaque l'alumine, avec des traces de magnésie et d'oxide manganeux, on filtre la liqueur, et on en précipite du sulfure manganeux, à l'aide du sulfhydrate ammonique. La liqueur séparée du sulfure manganeux par la filtration, est rendue acide par de l'acide hydrochlorique, et chauffée jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus d'odeur de sulfide hydrique; ensuite on la filtre, on la sursature avec de l'ammoniaque, et on en précipite la chaux par le moyen de l'oxalate ammonique. On dissout ensuite le sulfure manganeux dans de l'acide hydrochlorique. Alors on peut mêler ensemble la dissolution hydrochlorique du sulfure manganeux, la dissolution hydrochlorique des traces d'oxide manganeux et de magnésie qui se sont précipitées avec l'alumine et qui en ont été séparées par la potasse, et la liqueur débarrassée de l'oxalate calcique par la filtration, pour séparer la magnésie de l'oxide manganeux. Cependant il est mieux de précipiter l'oxide manganeux de la dissolution du sulfure manganeux, et la magnésie seule de la liqueur séparée de l'oxalate calcique par la filtration, puis d'analyser également seules et de déterminer quantitativement les traces de magnésie et d'oxide manganeux qui se sont précipitées en même temps que l'alumine.

Manière de séparer l'oxide manganeux de la strontiane. — On peut séparer l'oxide manganeux de la strontiane par le procédé suivant. A la dissolution des deux bases on ajoute assez de chlorure ammonique pour que l'ammoniaque n'y détermine point ensuite de précipité. Si la liqueur est acide, on n'a pas besoin d'y ajouter de chlorure ammonique, et il suffit d'y verser de l'ammoniaque. On précipite ensuite l'oxide manganeux à l'état de sulfure manganeux. En filtrant ce dernier, il faut éviter le contact de l'air atmosphérique, afin qu'il ne se forme pas de carbonate strontianique. On rend alors acide la liqueur séparée du sulfure manganeux par la filtration, on la filtre pour débarrasser du soufre qui a été mis en liberté, et on en sépare la strontiane. Cette méthode mérite la préférence sur celle qui consiste à précipiter la strontiane au moyen de l'acide sulfurique, parce que le sulfate strontianique n'est point absolument insoluble dans l'eau.

Manière de séparer l'oxide manganeux de la baryte. — On sépare l'oxide manganeux de la baryte par l'acide sulfurique, en suivant la même marche que pour séparer la magnésie de cette dernière. D'après les expériences de *Turner* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. xiv, S. 219), il existe de la baryte dans presque tous les minerais de manganèse.

Manière de séparer l'oxide manganeux des alcalis. — Il n'y a aucune difficulté à séparer l'oxide manganeux des alcalis fixes. Après avoir rendu la liqueur ammoniacale, on précipite l'oxide manganeux à l'état de sulfure manganeux. La liqueur séparée de ce dernier par la filtration, est rendue acide, on la chauffe, on la filtre, et l'on détermine les alcalis dans le liquide filtré, en suivant la marche qui a été tracée précédemment.

XV. FER.

Détermination du fer, de l'oxide ferreux, de l'oxide ferrique et de l'oxide ferroso-ferrique. — Que le fer soit à l'état de métal, d'oxide ferreux, d'oxide ferrique ou d'oxide ferroso-ferrique, dans la substance qu'on analyse, on ne le détermine jamais que comme oxide ferrique. Si la combinaison contient du fer métallique, de l'oxide ferreux ou de l'oxide ferroso-ferrique, on la dissout dans de l'acide nitrique ou dans de l'eau régale. La dissolution contient alors le fer à l'état d'oxide ferrique. Lorsqu'une liqueur contient de l'oxide ferreux ou de l'oxide ferroso-ferrique, on la fait chauffer, après y avoir ajouté un peu d'acide nitrique, pour produire de l'oxide ferrique. Si la dissolution est très étendue, l'oxidation complète n'a lieu qu'après qu'on l'a concentrée par l'évaporation, ou que, sans y verser d'acide nitrique, on l'a fait traverser par un courant de gaz chlore, ou qu'on y a ajouté une quantité suffisante de brome. Quand la quantité de l'oxide ferreux est assez considérable, la liqueur, après qu'on y a ajouté de l'acide nitrique et qu'on l'a fait chauffer convenablement, devient noire et presque opaque, sans déposer de précipité, mais elle ne tarde pas à s'éclaircir, et alors on peut être convaincu que tout l'oxide ferreux est converti en oxide ferrique. La couleur noire de la liqueur tient à de l'oxide ni-

trique, qui provient de la décomposition de l'acide nitrique, et qui est dissous par la dissolution de l'oxide ferreux non encore décomposé.

Il n'est pas nécessaire de concentrer par l'évaporation une dissolution très-étendue qui contient l'oxide ferreux, lorsqu'on veut transformer l'oxide ferreux en oxide ferrique au moyen de l'acide nitrique. Pour produire l'oxidation dans les dissolutions les plus étendues, on n'a qu'à élever la température de la liqueur à un point voisin de l'ébullition, et y ajouter ensuite de l'acide nitrique. L'emploi de l'acide nitrique est préférable à celui du gaz chlore.

Lorsqu'on n'a, dans une liqueur, que de l'oxide ferrique seul à précipiter, on se sert pour cela d'ammoniaque. Ce réactif précipite complétement l'oxide ferrique. Le précipité est d'un rouge brun, et très-volumineux. Il se resserre déjà un peu sur lui-même, comme celui de l'alumine, pendant qu'on le lave sur le filtre; mais la dessiccation le réduit bien davantage encore, et après l'avoir séché, il forme une masse dure, vitreuse et d'un noir brun. Lorsqu'on chauffe la liqueur après la précipitation, le précipité devient sur-le-champ plus dense et plus foncé en couleur. Après la dessiccation, on le fait rougir, opération pendant laquelle il lui arrive souvent de décrépiter, ce qui fait qu'on doit mettre de la circonspection quand on commence à le calciner. La calcination sur une lampe à esprit de vin à double courant d'air ne lui enlève point d'oxigène, et l'on peut même brûler le filtre avec lui sans qu'il s'en réduise la moindre parcelle, pourvu qu'on ait soin d'entretenir convenablement le courant d'air. D'après le poids de l'oxide ferrique on calcule la quantité du fer, de l'oxide ferreux ou de l'oxide ferroso-ferrique, si le métal existait sous l'une de ces formes dans la combinaison qu'on a analysée.

L'oxide ferrique peut aussi être précipité complétement par la potasse, mais il est alors difficile à laver, et il retient toujours un peu de potasse, d'où peut résulter un léger excès d'oxide ferrique dans l'analyse. Par conséquent, lorsqu'on s'est servi de potasse pour précipiter l'oxide ferrique, il faut redissoudre ce dernier encore humide dans de l'acide hydrochlorique, et le précipiter de nouveau par l'ammoniaque. L'oxide ferrique est complétement précipité aussi par le carbonate potassique et par le carbonate ammoniacal, quand la dissolution ferrique est neutre; si la liqueur est acide, le bicarbonate alcalin qui se forme retient en dissolution un peu d'oxide ferrique, dont on n'obtient la précipitation complète qu'en chauffant la liqueur pendant quelque temps.

Dans un très grand nombre de cas, on précipite l'oxide ferrique à l'état de sulfure de fer, pour le séparer ainsi d'autres substances. Quand la liqueur est acide, on la neutralise avec de l'ammoniaque, dont on peut mettre aussi un léger excès. Il résulte bien de là un précipité d'oxide ferrique, mais sa manifestation ne nuit en rien. On ajoute ensuite du sulfhydrate ammonique, jusqu'à ce que tout l'oxide ferrique soit converti en sulfure de fer, qui se dépose lentement, sous la forme d'un volumineux précipité noir. Lorsque la liqueur qui surnage n'a plus qu'une teinte jaunâtre, due à l'excès qu'on a mis de sulfhydrate ammonique, on réunit ensuite le sulfure de fer sur un filtre, et on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté du sulfhydrate ammonique.

Souvent la liqueur reste encore teinte en vert après que le sulfure de fer s'est déposé; c'est ce qui arrive surtout quand elle contient beaucoup de substances organiques. Cette coloration est due à du sulfure de fer très-divisé, qui reste en suspension dans le liquide, et qui fréquemment ne se dépose qu'au bout d'un long espace de temps. Si l'on filtre alors la liqueur, elle passe verte à travers le papier. Mais, dans ce cas, il suffit de chauffer doucement et pendant longtemps la liqueur colorée en vert sur le bain de sable, avant de la filtrer; le sulfure de fer se dépose aussi d'une manière complète, et le liquide a ensuite une teinte jaunâtre.

Le sulfure de fer recueilli sur le filtre absorbe très-rapidement l'oxigène de l'air, et sa surface acquiert, au bout d'un laps de temps assez court, une couleur rougeâtre, qui se communique peu à peu à toute la masse. Cette promptitude avec laquelle il s'oxide fait qu'on ne peut pas se servir de son poids pour calculer la quantité de l'oxide de fer, et qu'on est obligé de le convertir en oxide ferrique. On le traite donc à peu près de la même manière que le sulfure manganeux précipité. Tandis qu'il est encore humide, on le met dans un verre à patte avec le filtre, et l'on verse dessus de l'acide hydrochlorique, qui le dissout, au milieu d'un dégagement de gaz sulfide hydrique; on chauffe le tout doucement jusqu'à ce que l'odeur du sulfide hydrique se soit dissipée. On filtre alors la liqueur, on lave bien le filtre, on ajoute de l'acide nitrique à la liqueur filtrée, et on la chauffe, ou bien on la fait traverser par un courant de chlore gazeux. Le fer, qui se trouvait à l'état d'oxide ferreux dans la dissolution, est converti par l'acide nitrique ou par le chlore en oxide ferrique, qu'on précipite au moyen de l'ammoniaque.

Le sulfure de fer, avec le filtre, ne doit point être traité immédiatement par l'eau régale, dans la vue de convertir sur-le-champ le fer qu'il contient en oxide ferrique. En effet, l'action de l'eau régale sur certaines sortes de papiers donne lieu à des substances organiques qui pourraient s'opposer à ce qu'une partie de l'oxide ferrique fût précipitée par l'ammoniaque.

Quand on précipite du sulfure de fer, peu importe du reste à quel degré d'oxidation le métal se trouve dans la liqueur. L'oxide ferreux est précipité par le sulfhydrate ammonique avec les mêmes phénomènes que l'oxide ferrique.

Lorsqu'on rougit fortement le sulfure de fer qu'on a obtenu, et qu'on n'interdit pas tout-à-fait l'accès de l'air, cette seule opération suffit pour le convertir complétement en oxide ferrique. Cependant il faut pour cela une chaleur qu'on ne peut guère produire avec une lampe à esprit de vin à double courant d'air. Il vaut donc mieux mettre le sulfure de fer avec le filtre, dans une petite capsule de platine tarée, ou dans un creuset de platine, et le faire ensuite rougir dans le moufle d'un petit fourneau d'essai. Cependant lorsque le sulfure de fer obtenu est en petite quantité, on n'a qu'à le faire rougir dans le creuset de platine au contact de l'air, pour le convertir complétement en oxide ferrique.

Manière de séparer l'oxide ferrique de l'oxide manganeux. — On emploie le procédé suivant pour séparer l'oxide ferrique de l'oxide manganeux et les deux oxides sont dissous dans un acide, par exemple dans de l'acide hydrochlorique, on ajoute du chlorure ammonique à la dissolution, surtout quand l'oxide manganeux est fort abondant en proportion de l'oxide ferrique, puis on commence à la saturer très-exactement avec de l'ammoniaque. Si la liqueur est fort acide, on n'a pas besoin d'y ajouter de chlorure ammonique, parce que la saturation avec l'ammoniaque produit une assez grande quantité de sel ammoniaque. La saturation avec l'ammoniaque est difficile à obtenir, surtout quand l'oxide manganeux existe en grande proportion. Lorsque la liqueur est arrivée à un point assez voisin de la saturation, il n'y faut verser de l'alcali qu'avec précaution. On ne se sert alors que d'une ammoniaque fort étendue d'eau, qu'on laisse tomber goutte à goutte dans la liqueur, jusqu'à ce qu'il se précipite un peu d'oxide ferrique, qui ne se redissolve point par l'agitation. On laisse alors la liqueur tranquille dans un endroit peu échauffé, ce qui permet à la petite quantité d'oxide ferrique qui a été précipitée de se redissoudre. Ensuite on ajoute très-peu d'ammoniaque étendue, on chauffe la liqueur et l'on continue de même jusqu'à ce qu'une petite quantité d'oxide ferrique reste sans se dissoudre. La liqueur qui surnage ce peu d'oxide, doit cependant avoir une couleur rouge, et tenir encore en dissolution la plus grande partie de l'oxide ferrique. Si l'on a précipité la totalité de ce dernier par une addition trop considérable d'ammoniaque, on ajoute de nouveau, goutte à goutte, de l'acide hydrochlorique étendu de beaucoup d'eau, afin de redissoudre la plus grande partie de l'oxide ferrique.

Puis on verse dans la liqueur la dissolution d'un succinate neutre, ce qui donne lieu à un abondant précipité brun-cannelle de succinate ferrique, qui est beaucoup plus volumineux que l'oxide ferrique précipité par l'ammoniaque. Toutes ces précautions sont nécessaires pour ne précipiter aucune trace de manganèse. Lorsqu'avant d'ajouter le succinate alcalin, on a précipité un peu d'oxide ferrique, mais que la plus grande partie de cet oxide se trouve encore dissoute et communique une couleur rouge à la liqueur, on peut être certain qu'aucune trace d'oxide manganeux n'a été précipitée avec l'oxide ferrique. Si avant d'ajouter le succinate alcalin, la liqueur n'avait pas été convenablement saturée avec de l'ammoniaque, il pourrait arriver ensuite que des traces de succinate ferrique restassent en dissolution.

Lorsque l'oxide ferrique doit être précipité, à l'état de succinate, d'une dissolution ferrique neutre, on conçoit que le succinate alcalin neutre peut être ajouté de suite à cette dernière. Après le refroidissement complet, on réunit le succinate ferrique sur un filtre, et on le lave avec de l'eau froide, car l'eau chaude le décompose et dissout du sursuccinate ferrique.

On peut se servir, pour opérer cette précipitation, du succinate sodique cristallisé, qu'il est toujours possible d'obtenir à l'état neutre. Cependant on emploie ordinairement le succinate ammonique neutre, et dans un très-grand nombre de cas, celui-là est le seul auquel on puisse avoir recours. Mais il ne faut pas se servir du succinate ammonique cristallisé, parce qu'il est acide. On se procure le sel dont on a besoin en saturant de l'ammoniaque étendue avec de l'acide succinique.

Après que le succinate ferrique a été lavé et séché, on le fait rougir. En le calcinant dans un creuset de platine, il faut avoir soin de placer un corps froid sur le creuset afin d'entretenir un courant d'air, qui empêche le carbone de l'acide succinique de réduire un peu d'oxide ferrique. Lorsque le succinate ferrique est en petite quantité, on évite sans peine que la moindre trace d'oxide ferrique se réduise pendant l'action de la chaleur, mais la chose est plus difficile quand on opère sur de grandes quantités de sel. Cependant, après avoir lavé le succinate ferrique, on peut, d'après *Berzélius*, lui enlever la plus grande partie de l'acide succinique en versant dessus de l'ammoniaque étendue, tandis qu'il est encore sur le filtre, l'alcali s'empare d'une certaine quantité d'acide, ce qui diminue le volume du précipité, et en rend la couleur plus foncée.

On sépare alors l'oxide manganeux de la liqueur obtenue en filtrant le succinate ferrique. On précipite ce corps, à l'état de carbonate manganeux, par du carbonate potassique, ou bien on le transforme en sulfure manganeux. On conçoit que, dans ce dernier cas, l'oxide ferrique a dû être précipité par du succinate ammonique, et non par du succinate sodique.

Cette méthode de séparer l'oxide ferrique de l'oxide manganeux ne présente aucune difficulté, quand la quantité de l'oxide ferrique est très considérable. Mais si cet oxide est moins abondant, on a de la peine à neutraliser la liqueur avec l'ammoniaque de telle sorte que la plus grande partie de l'oxide ferrique reste encore

dissoute, et qu'il ne s'est précipité qu'une faible portion ; car il suffit souvent d'une goutte d'ammoniaque fort étendue pour le précipiter en totalité, s'il y en a fort peu. Les difficultés augmentent encore, lorsqu'en même temps la quantité de l'oxide manganeux est très-considérable; car il peut fort bien arriver alors que l'oxide manganique se forme par absorption de l'oxigène atmosphérique, et se précipite avec l'oxide ferrique. Par conséquent, lorsqu'on n'a qu'une petite quantité d'oxide ferrique à séparer d'une très-grande quantité d'oxide manganeux, le mieux est de procéder comme il suit : On ajoute du chlorure ammonique à la liqueur, et l'on en précipite l'oxide ferrique par le moyen de l'ammoniaque. Si la liqueur est fort acide, on n'a pas besoin d'y verser de chlorure ammonique. On évite avec soin de mettre un excès d'ammoniaque, et l'on filtre aussi rapidement que possible l'oxide ferrique qui s'est précipité, afin de prévenir l'oxidation de l'oxide manganeux. Si l'on craignait que l'oxide ferrique ainsi précipité ne contînt encore du manganèse, on n'aurait qu'à le dissoudre dans de l'acide hydrochlorique, et à le précipiter ensuite de cette dissolution à l'état de succinate ferrique, ce qui serait très-facile parce qu'alors la liqueur contiendrait beaucoup d'oxide ferrique et peu d'oxide manganeux.

Suivant *Hisinger* (*Afhandlingar i Fysik*, t. III, p. 152), on peut très-bien substituer aux succinates alcalins les benzoates, qui ne précipitent pas moins complètement l'oxide ferrique. Dans ce cas, il faut observer les mêmes précautions que quand on précipite le fer à l'état de succinate ferrique. Autrefois, lorsque l'acide benzoïque coûtait moins que l'acide succinique, il y avait de l'avantage à l'employer pour opérer la précipitation de l'oxide ferrique, mais aujourd'hui l'inverse a lieu relativement au prix des deux acides. Au reste, le précipité de benzoate ferrique est considérablement plus volumineux encore que celui de succinate, et comme l'acide benzoïque contient beaucoup plus de carbone que l'acide succinique, on a plus à craindre encore, en calcinant le benzoate ferrique, qu'il ne se réduise un peu d'oxide. Cependant le benzoate peut, de même que le succinate, être dépouillé par l'ammoniaque de la plus grande partie de son acide.

Fuchs a proposé (*Schweigger's Jahrbuch*, Bd. LXII, S. 184) d'isoler l'oxide ferrique de l'oxide manganeux par le moyen du carbonate calcique, qui n'exerce aucune action sur l'oxide manganeux dissous, mais précipite complètement l'oxide ferrique. On dissout les deux oxides dans de l'acide hydrochlorique. Si le manganèse combiné avec l'oxide ferrique existe à l'état d'oxide manganique et que la dissolution se fasse à chaud, il sera converti en chlorure manganeux. Si la combinaison contient de l'oxide ferreux, on la dissout dans l'eau régale pour suroxider le fer. On s'efforce d'éviter un grand excès d'acide en opérant ces dissolutions. Après avoir échauffé la dissolution, on y introduit petit à petit du carbonate calcique en poudre. Le mieux est de se servir pour cet usage d'un carbonate calcique obtenu en précipitant une dissolution de chlorure calcique par du carbonate ammoniacal.

On continue l'addition du réactif, en agitant la liqueur et l'échauffant doucement, jusqu'à ce qu'il ne se développe plus de bulles d'air et qu'on ait mis un excès de carbonate calcique. L'oxide se sépare avec le réactif en excès sous la forme d'une poudre brune foncée. On le laisse se déposer, on le réunit sur un filtre et on le lave. On le traite alors sans le séparer du filtre avec de l'acide hydrochlorique, on filtre la dissolution, et on en précipite l'oxide ferrique avec de l'ammoniaque. Toutefois il faut garantir soigneusement le précipité contre l'accès de l'air atmosphérique, pour qu'il ne soit pas sali par du carbonate calcique (p. 247).

Quand l'oxide ferrique a été séparé par le carbonate calcique, on précipite l'oxide manganeux dissous de la liqueur filtrée. Le mieux est de précipiter cet oxide par le sulfhydrate ammonique dans un flacon susceptible d'être bouché, afin de l'obtenir exempt de chaux, qui existe en dissolution dans la liqueur (p. 262).

Dans cette analyse on peut remplacer le carbonate calcique par le carbonate barytique, qui présente l'avantage de se laisser écarter plus facilement que la chaux (au moyen de l'acide sulfurique).

Lorsqu'on a recours à ces méthodes, il faut que la dissolution où se trouvent les oxides ferrique et manganeux, ne renferme ni de l'acide sulfurique, ni de l'acide phosphorique, ni de l'acide arsénique.

Herschel, qui s'est déjà servi depuis longtemps de cette méthode ou d'un procédé semblable pour séparer l'oxide ferrique de plusieurs autres oxides (*Annales de physique et de chimie*, t. XLIX, pag. 306), évite l'emploi du carbonate calcique et a recours à un moyen fondé sur ce que l'ébullition précipite l'oxide ferrique de ses dissolutions neutres ou un peu basiques, en laissant d'autres oxides, par exemple l'oxide manganeux, dans la liqueur. Au moyen du carbonate ammoniacal dissous on sature la dissolution à froid, exactement ou même de telle sorte qu'il y apparaisse déjà un léger précipité d'oxide ferrique. On la fait alors bouillir, ce qui précipite l'oxide ferrique tandis que l'oxide manganeux reste en dissolution.

Manière de séparer l'oxide ferreux de l'oxide manganeux. Cette séparation se fait d'après les méthodes qui viennent d'être décrites quand on a converti l'oxide ferreux en oxide ferrique. L'oxidation de l'oxide ferreux s'opère à chaud par l'eau régale, qui n'élève pas le degré d'oxidation de l'oxide manganeux.

Manière de séparer l'oxide ferrique de la zircone. — On sépare l'oxide ferrique de la zircone par le procédé suivant. A la dissolution étendue

de ces deux substances, on ajoute une dissolution d'acide tartrique. Cet acide a la propriété, quand on le mêle avec les dissolutions d'un grand nombre d'oxides métalliques et de terres, d'empêcher ceux-ci d'être précipités par les alcalis, or tel est le cas précisément de l'oxide ferrique et de la zircone. Lors donc qu'à la dissolution de ces deux oxides on a ajouté une quantité suffisante d'acide tartrique, l'ammoniaque qu'on y met ensuite en excès ne fait pas naître de précipité. On verse alors du sulfhydrate ammonique, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité noir. L'oxide ferrique se trouve précipité par là à l'état de sulfure de fer, tandis que la zircone n'éprouve aucun changement. Lorsque le précipité s'est rassemblé complètement, et que la liqueur surnageante n'a plus qu'une couleur jaunâtre, on filtre sans délai; si, au contraire, la liqueur reste verdâtre on fait préalablement digérer le tout à une très-douce chaleur, jusqu'à ce que le liquide ait pris une teinte jaunâtre. On lave rapidement le sulfure de fer avec de l'eau à laquelle on a ajouté du sulfhydrate ammonique, et on le convertit en oxide ferrique par les moyens qui ont été indiqués plus haut (p. 258).

La liqueur séparée de ce sulfure par la filtration est évaporée jusqu'à siccité, et l'on fait rougir le résidu sec dans un creuset de platine taré, au contact de l'air, jusqu'à ce qu'il soit devenu blanc. Ce résultat est cependant un peu difficile à obtenir, quand on agit sur une assez grande quantité de masse sèche, parce que le carbone de l'acide tartrique a de la peine à brûler complètement. La combustion s'opère néanmoins d'une manière assez facile, quand on met la masse sèche dans une petite capsule de platine tarée, et qu'on introduit celle-ci dans le moufle d'un petit fourneau à coupelle échauffé. On pèse ensuite la zircone qu'on a obtenue. Si l'acide tartrique contient des substances étrangères fixes, par exemple de la chaux, on les trouve, après l'expérience, avec la zircone.

Suivant *Berthier* on peut séparer la zircone de l'oxide ferrique d'une manière semblable à celle dont on dissocie, d'après sa méthode, l'acide titanique d'avec l'oxide ferrique. (Voir acide titanique, chapitre XXXIII de cette Partie.)

Manière de séparer l'oxide ferrique des oxides du cérium. — On sépare l'oxide ferrique des oxides du cérium, au moyen du sulfate potassique, en suivant la marche qui a été tracée (p. 240) pour séparer ces oxides de l'yttria.

Manière de séparer l'oxide ferrique de l'yttria. — L'oxide ferrique peut être séparé de l'yttria par le même procédé dont on se sert pour le séparer de la zircone. Cependant on s'y est pris ordinairement de la manière suivante : On sature la dissolution des deux substances avec de l'ammoniaque, puis on précipite l'oxide ferrique à l'aide du succinate ammonique, et l'on précipite l'yttria de la liqueur séparée du succinate ferrique par la filtration, en y ajoutant davantage d'ammoniaque.

Manière de séparer l'oxide ferrique de la thorine. — Cette séparation s'effectue avec le sulfate potassique, au moyen duquel on sépare la thorine, de la manière qui a été indiquée p. 240.

Manière de séparer l'oxide ferrique de la glucine et de l'alumine. — C'est par la potasse qu'on sépare l'oxide ferrique de la glucine et de l'alumine. La dissolution est réduite jusqu'à un assez petit volume par l'évaporation, puis on la mêle, dans une capsule de porcelaine ou mieux de platine, avec une dissolution de potasse pure; on chauffe le tout, ou on le fait bouillir légèrement. Tout est d'abord précipité par là, mais quand on a mis une suffisante quantité de potasse, l'alumine et la glucine se redissolvent. A mesure que la dissolution de ces deux terres s'effectue, le précipité non dissous, qui finit par n'être plus composé que d'oxide ferrique, devient d'un brun foncé. On filtre alors, et on lave l'oxide ferrique; puis, prenant la liqueur qui a été séparée par la filtration, on la sursature d'abord avec de l'acide hydrochlorique, puis on en précipite l'alumine par le carbonate ammoniacal, et la glucine par l'ammoniaque pure. Si les deux terres s'y trouvent en même temps, on les sépare l'une de l'autre par le procédé qui a été indiqué p. 248. Dans une analyse exacte, on dissout l'oxide ferrique au moyen de l'acide hydrochlorique, et on le précipite par l'ammoniaque.

Cette méthode a seulement cela de désagréable qu'un chimiste peu exercé ne peut pas savoir s'il a été ajouté une quantité convenable de potasse à la liqueur contenant l'oxide ferrique avec la glucine ou l'alumine, car la couleur brune foncée de l'oxide ferrique non dissous peut le tromper. Ce n'est qu'après avoir séparé ce dernier de la glucine ou de l'alumine dissoute dans la potasse, qu'on peut se convaincre qu'il a été employé une suffisante quantité de potasse; pour cela, on laisse tomber une goutte d'acide hydrochlorique dans la liqueur. S'il se forme un petit nuage, dû à de l'alumine ou à de la glucine mise en liberté, mais que ce nuage disparaisse par l'agitation, il y avait un excès de potasse. Cependant on ne peut pas trop compter non plus sur cette épreuve, quand la quantité d'alumine ou de glucine combinée avec l'oxide ferrique est très-faible.

Manière de séparer l'oxide ferrique de la magnésie. — On sépare la magnésie de l'oxide ferrique par le même procédé à peu près que celui qui sert à la séparer de l'oxide manganeux. On ajoute d'abord du chlorure ammonique, puis de l'ammoniaque en excès à la dissolution de la magnésie et de l'oxide ferrique. Si la dissolution est acide, l'addition du chlorure ammonique devient inutile. L'ammoniaque précipite toujours, avec l'oxide ferrique, une petite quantité de magnésie, même

lorsqu'on a ajouté beaucoup de chlorure ammonique. Le précipité est dissous, dans de l'acide hydrochlorique, après quoi on sature exactement la liqueur avec de l'ammoniaque, et on la précipite au moyen d'un succinate alcalin neutre, en observant les précautions qui ont été détaillées plus haut (p. 256). La liqueur séparée du succinate ferrique par la filtration, et qui contient une petite quantité de magnésie, est mêlée avec celle qui résulte de la filtration du précipité d'oxide ferrique produit par l'ammoniaque, et qui renferme la plus grande partie de la magnésie. On précipite ensuite la magnésie de la liqueur, dans laquelle se trouve alors réunie la totalité de cette terre.

Suivant *Fuchs* la magnésie peut être isolée de l'oxide ferreux, comme on en sépare l'oxide manganeux (p. 287), au moyen du carbonate calcique.

Manière de séparer l'oxide ferrique de la chaux et de la strontiane. — On sépare l'oxide ferrique de la chaux et de la strontiane par l'ammoniaque, qui ne précipite point les deux terres; celles-ci sont ensuite séparées de l'oxide ferrique par la filtration, après quoi on les extrait de la liqueur filtrée. Il faut avoir soin ici de filtrer et laver rapidement le précipité de l'oxide ferrique, et, pendant la filtration, d'éviter autant que possible le contact de l'air, parce que, sans ces précautions, l'oxide pourrait contenir du carbonate calcique ou strontianique.

Manière de séparer l'oxide ferrique de la baryte. — On sépare l'oxide ferrique de la baryte par l'acide sulfurique, et on le précipite avec l'ammoniaque de la liqueur obtenue en recueillant le sulfate barytique sur un filtre.

Manière de séparer l'oxide ferrique des alcalis. — C'est par l'ammoniaque qu'on sépare l'oxide ferrique des alcalis fixes. Les alcalis sont contenus dans la liqueur filtrée, on les obtient en évaporant cette dernière jusqu'à siccité et faisant rougir le résidu sec.

Manière de séparer l'oxide ferrique de l'oxide manganeux, de l'alumine, de la magnésie, de la chaux et des alcalis. — Lorsqu'on a de l'oxide ferrique à séparer de plusieurs des substances dont il a déjà été parlé dans les paragraphes précédens, la marche à suivre se déduit des préceptes que j'ai tracés à cet égard. S'il faut, par exemple, séparer l'oxide ferrique de l'oxide manganeux, de l'alumine, de la magnésie, de la chaux et d'un alcali fixe, on procède de la manière suivante: on ajoute à la dissolution une suffisante quantité de chlorure ammonique, ce qui n'est cependant point nécessaire quand elle est très-acide, et on la sursature ensuite avec de l'ammoniaque pure; le précipité qui résulte de là doit être filtré avec beaucoup de rapidité, et en évitant autant que possible le contact de l'air. On précipite la chaux de la liqueur filtrée au moyen de l'oxalate ammonique. L'ammoniaque a précipité l'oxide ferrique et l'alumine, ainsi que de petites quantités de magnésie et d'oxide manganeux. Le précipité est dissous dans de l'acide hydrochlorique, dont il faut éviter de mettre un excès, et bouilli avec de la dissolution de potasse. De cette manière, on opère la dissolution de l'alumine, qu'on précipite ensuite de la liqueur filtrée, ainsi qu'il a été dit précédemment (p. 258). L'alcali a laissé sans le dissoudre l'oxide ferrique, avec les petites quantités de magnésie et d'oxide manganeux. On dissout ce résidu dans de l'acide hydrochlorique, on étend d'eau la dissolution, on la sature avec de l'ammoniaque, et on précipite l'oxide ferrique par le succinate ammonique. La liqueur séparée du succinate ferrique par la filtration, est mêlée avec celle qui l'a été de l'oxalate calcique. On y verse du sulfhydrate ammonique, afin de précipiter l'oxide manganeux à l'état de sulfure manganeux, on filtre la liqueur, on la rend acide, en y versant de l'acide hydrochlorique, pour détruire l'excès qu'on y a mis de sulfhydrate ammonique, on la fait chauffer, on la filtre de nouveau, on l'évapore jusqu'à siccité et on fait rougir le résidu sec, on traite ensuite ce dernier par l'acide sulfurique, et on évapore à siccité la liqueur, le résidu sec est rougi avec du carbonate ammoniacal, pour convertir le bicarbonate alcalin en carbonate neutre, puis on le pèse. On détermine alors le poids du sulfate magnésique et du sulfate alcalin, après quoi on sépare ces deux corps l'un de l'autre, en suivant la marche qui a été tracée précédemment, p. 244.

La marche de cette analyse subit une modification quand la quantité de l'oxide manganeux est très-considérable. Alors, avant de précipiter la chaux par l'acide oxalique, on précipite la plus grande partie de l'oxide manganeux par le sulfhydrate ammonique, ainsi qu'il a été dit p. 254.

Détermination des quantités de l'oxide ferrique et de l'oxide ferreux, quand ils se trouvent ensemble. — Cette détermination présente beaucoup de difficultés, qui se multiplient bien davantage encore, quand les deux oxides sont accompagnés d'un grand nombre d'autres principes constituans, et dont on ne peut souvent pas triompher, lorsque la substance n'est point soluble dans les acides.

Si l'on doit analyser des combinaisons dans lesquelles il n'entre que de l'oxide ferreux et de l'oxide ferrique, et qui soient solubles dans les acides, comme, par exemple, la pierre d'aimant naturelle et les diverses sortes de battitures qui se produisent quand on fait chauffer le fer jusqu'au rouge à l'air libre, on en prend une certaine quantité, qu'on dissout dans de l'acide hydrochlorique. On ajoute de l'acide nitrique à la dissolution, et on chauffe le tout, afin de convertir l'oxide ferreux en oxide ferrique, ensuite on étend la liqueur avec de l'eau, et on en précipite par l'ammoniaque l'oxide ferrique, qu'on lave, sèche, rougit et pèse. D'après le poids de l'oxide ferrique ainsi obtenu, on voit combien

la substance a dû absorber d'oxigène pour que l'oxide ferreux qu'elle contenait pût être converti en oxide ferrique. Mais comme, lorsque de l'oxide ferreux se transforme en oxide ferrique, l'oxigène qui s'y trouvait contenu double de quantité, il est clair que la quantité d'oxigène de l'oxide ferreux existant dans la substance doit s'élever au double de l'excès du poids que cette dernière a acquis par sa conversion complète en oxide ferrique. Il est facile, d'après la quantité d'oxigène qui existe dans l'oxide ferreux que contient la substance, de calculer celle de cet oxide lui-même au moyen des tables placées à la fin de cette Partie de l'ouvrage. Quand on l'a déterminée, on en déduit celle de l'oxide ferrique contenu dans la substance, au moyen de la différence de poids qui a lieu entre la quantité de substance sur laquelle on a opéré et celle de l'oxide ferreux trouvée par le calcul.

On verra aisément qu'il faut observer la plus grande précision dans cette analyse. Dans les combinaisons de l'oxide ferrique avec l'oxide ferreux, la quantité du premier est ordinairement très-considérable, en comparaison de celle du second. L'excès de poids qu'on obtient lorsque l'on convertit complétement la substance en oxide ferrique, n'est donc que très-faible, et pour peu qu'on commette une fort légère erreur en le déterminant, il résulte de là une très-grande erreur dans la détermination de l'oxide ferreux.

Si la substance qu'on veut analyser contient de petites quantités de principes constituans qui soient insolubles dans l'acide hydrochlorique, comme il arrive presque toujours, tant pour la pierre d'aimant que pour les diverses sortes de battitures de fer, on filtre la dissolution, pour la séparer de ce qui ne s'est point dissous, on détermine le poids de ce résidu, et on le déduit de celui de la substance qu'on se propose d'analyser.

On peut trouver d'une autre manière la quantité d'oxigène qui existe dans une combinaison composée uniquement d'oxide ferrique et d'oxide ferreux. On réduit les oxides à l'état de fer métallique, en faisant passer dessus un courant de gaz hydrogène sec, tandis qu'on les chauffe. On détermine la quantité d'eau produite par l'oxigène des oxides de fer et par le gaz hydrogène.

L'expérience se fait de la manière suivante : On dégage le gaz hydrogène dans un flacon *a* (Pl. II, fig. 1), fermé par un bouchon dans lequel ont été pratiqués deux trous. L'un de ces trous donne passage à l'entonnoir *b*, qui est muni d'un long col. Par l'autre trou passe un tube de verre à dégagement, courbé à angle droit, et sur la longueur duquel on a soufflé deux petites boules *cc*. On met des morceaux de zinc cassé dans le flacon *a*, qu'on remplit ensuite d'eau jusqu'au tiers, en ayant soin que le bout de l'entonnoir *b* descende au-dessous de la surface du liquide. On verse peu à peu, par cet entonnoir, de l'acide sulfurique dans le flacon, et l'on produit ainsi un courant lent de gaz hydrogène, qui s'échappe par le tube de dégagement. Une grande partie de la vapeur d'eau qui est mêlée avec le gaz hydrogène se condense dans les boules *cc*, cependant le gaz en entraîne encore, dont on le dépouille complétement en lui faisant traverser un tube de verre *d*, qui est rempli de chlorure calcique, et qu'un anneau de caoutchouc réunit au tube de dégagement ; par l'autre bout, le tube rempli de chlorure calcique est également uni, au moyen d'un anneau de caoutchouc, avec un autre tube de verre, dans le milieu duquel se trouve une boule *e*.

Il est nécessaire que la boule *e* soit d'un verre assez fort, afin qu'elle ne souffre pas et n'éprouve point un commencement de fusion par l'action de la chaleur ; c'est pourquoi, au lieu de la souffler dans le milieu d'un tube, il vaut mieux prendre une petite boule de verre fort, aux deux côtés de laquelle on soude de petits tubes en verre. Celui des petits tubes partant de la boule qui est le plus éloigné du tube *d* rempli de chlorure calcique, est tiré en pointe.

On commence par peser exactement la boule vide *e*, avec les deux petits tubes de verre qui y sont soudés, puis on y introduit la quantité qu'on veut examiner de la substance soumise à l'analyse, et l'on veille à ce que cette quantité y pénètre tout entière, ensuite on nettoie soigneusement les deux petits tubes latéraux avec la barbe d'une plume, s'il y est resté un peu de la substance sur laquelle on va opérer. Cela fait, on pèse de nouveau la boule, et, par l'excès de son poids actuel sur celui qu'elle avait auparavant, on trouve quelle est la quantité de la substance qui doit être examinée.

Dans la plupart des cas, il convient d'employer cette dernière sous la forme de poudre, tant afin de pouvoir la décomposer plus aisément par le gaz hydrogène, que surtout pour éviter une perte qui aurait lieu si la substance décrépitait à la première impression de la chaleur, comme il arrive très-souvent aux minéraux qui se rencontrent dans la nature. Avec la boule *e*, on unit, à l'aide d'un anneau de caoutchouc, une seconde boule pareille *g*, de manière que le petit tube de verre tiré en pointe parvienne jusque dans cette dernière, à laquelle on adapte un autre petit tube *h*, rempli de chlorure calcique, en ayant soin qu'un des tubes latéraux de la boule *g* traverse le bouchon du tube *h*, sans qu'il reste de vide entre eux. Avant de mettre en place la boule *g*, on la pèse avec le tube *h* et l'anneau de caoutchouc qui la réunit à la boule *e*.

L'appareil étant monté et rempli de gaz hydrogène, on échauffe peu à peu la boule *e*, et l'on augmente lentement la chaleur, jusqu'à ce qu'elle devienne rouge. On emploie pour cela une lampe à esprit de vin à double courant

d'air. Les oxides de fer se convertissent complétement ainsi en fer métallique. L'eau qui se forme, passe par la pointe du tube dans la boule g, où elle se condense pour la plus grande partie. Une autre petite portion de cette eau, qui reste à l'état de vapeur, est condensée par le chlorure calcique du tube h, de manière qu'il ne s'échappe par la pointe i que l'excès de gaz hydrogène sec.

Lorsqu'il ne se produit plus d'eau, ce qu'on reconnaît aisément à ce qu'il ne paraît plus de nouvelles gouttes à l'extrémité du tube engagé dans la boule g, on diminue peu à peu la chaleur, et on laisse refroidir le tout. Il faut avoir soin que, pendant le refroidissement, un courant de gaz hydrogène continue à traverser lentement l'appareil. Après le refroidissement complet, on détermine, par des pesées, la quantité du fer qui s'est formé en e, ainsi que celle de l'eau obtenue, dont la plus grande partie se trouve en g, et dont il n'y a qu'une petite portion qui ait été condensée par le chlorure calcique dans le tube h. La dernière goutte de l'eau produite reste engagée dans la pointe qui se termine en g; c'est pourquoi, à l'aide d'une lime mince, on coupe une partie du tube de verre, avec la pointe, derrière la boule e, et l'on pèse la boule g, conjointement avec le tube h et une partie du tube de verre qui était auparavant uni à la boule e. Ensuite on fait sécher ce tube, et on le pèse seul. Puis on pèse la boule e, avec la portion coupée du tube de verre, et l'on ajoute à son poids celui de ce dernier. De cette manière, on trouve combien la substance mise en e a perdu de son poids par le traitement avec le gaz hydrogène. Cette perte consiste en oxigène. Par le poids de la boule g et du tube h, après l'expérience, dont on a déduit celui du tube de verre séché, on connaît le poids de l'eau qui s'est formée. On calcule la quantité d'oxigène que cette eau contient, et qui doit s'accorder exactement, ou au moins d'une manière presque exacte, avec la perte en poids que la substance a éprouvée en e par la réduction au moyen du gaz hydrogène.

On pourrait, dans cette expérience, se borner à déterminer la quantité du fer réduit dans la boule e, et en effet l'appareil serait bien plus simple si l'on voulait ne pas peser aussi l'eau qui a été produite. Mais comme le résultat de cette expérience a besoin d'être très-exact pour qu'on puisse en tirer des conclusions relatives à la quantité des oxides ferreux et ferrique contenus dans la substance analysée, la détermination de l'eau produite donne un excellent moyen de confirmer la quantité d'oxigène que cette substance a perdue par le traitement avec le gaz hydrogène.

On pourrait aussi ne pas mettre la boule g, et faire absorber toute l'eau qui se produit par le chlorure calcique contenu dans le tube h. Mais, de cette manière, la détermination de l'eau ne serait point exacte, dans la plupart des cas. La chose d'ailleurs ne serait praticable qu'autant qu'il se formerait très-peu d'eau, car si la quantité d'eau produite était considérable, une partie du chlorure calcique se dissoudrait, et coulerait jusqu'à la pointe i, d'où il pourrait résulter une perte d'eau, ne fût-ce même que par évaporation. Enfin, dans beaucoup de circonstances, il importe aussi d'examiner la nature de l'eau qui se produit. Du moins faut-il toujours s'assurer qu'elle n'altère point le papier de tournesol, car elle peut souvent le rougir ou le bleuir, ce qui annonce que l'oxide ferrique, soumis à l'analyse, n'était pas parfaitement exempt de substances étrangères.

Une autre précaution à prendre, dans cette expérience, consiste à chauffer la boule e avec autant de force que le verre dont elle est formée peut le supporter. Si l'on emploie une chaleur moins élevée, l'oxide ferrique se réduit bien d'une manière complète, mais le fer réduit peut alors avoir la propriété de s'enflammer pyrophoriquement lorsqu'on le met en contact avec l'air atmosphérique. Il ne faut point négliger non plus de ne laisser affluer le gaz hydrogène qu'avec beaucoup de lenteur, afin, non-seulement que toute l'eau produite se condense en g et en h, mais encore que toute la vapeur aqueuse mêlée avec le gaz qui sort du flacon a soit absorbée par le chlorure calcique du tube d.

Si la substance contient d'autres oxides qui ne se réduisent pas quand on les traite par le gaz hydrogène, on retrouve ces oxides en dissolvant la substance dans de l'acide hydrochlorique, après l'expérience. Souvent alors l'acide laisse sans les dissoudre de petites quantités de matières étrangères, dont on détermine le poids, qu'on déduit de celui de la substance sur laquelle on a opéré.

Cependant cette expérience ne fait connaître que la quantité d'oxigène qui existe dans une combinaison d'oxides ferreux et ferrique. Mais il y a des méthodes pour déterminer, tant la quantité de l'oxide ferrique que celle de l'oxide ferreux. On peut même souvent employer ces méthodes lorsque les deux oxides de fer sont accompagnés d'autres substances; mais il est nécessaire alors que le tout se dissolve dans l'acide hydrochlorique.

Pour déterminer la quantité de l'oxide ferrique, on se sert de la méthode suivante: On prend une quantité de la substance qui a été pesée exactement, et on l'introduit dans un flacon spacieux qui soit susceptible d'être parfaitement clos avec un bouchon de verre. On peut employer la substance en morceaux, lorsque sous cette forme elle se dissout aisément dans l'acide hydrochlorique; autrement, on la pulvérise avant de la peser. Le flacon est ensuite rempli de gaz acide carbonique, que l'on fait arriver jusqu'auprès de son fond, par le moyen d'un tube de verre, en ayant soin que celui-ci ne pose point sur la substance qui va être examinée. Lorsqu'on juge que le gaz acide carbonique, qui est plus pesant que l'air atmosphérique, a chassé ce

dernier du flacon, on retire le tube, on verse rapidement dans le flacon la quantité d'acide hydrochlorique nécessaire pour opérer la dissolution, et on le bouche, pour plus de sûreté, on noue encore une vessie de cochon mouillée autour du bouchon.

Quand la dissolution de la substance est opérée complètement, on débouche le flacon, et on le remplit promptement d'une dissolution aussi concentrée que possible de sulfide hydrique. Cette dissolution de sulfide hydrique doit avoir été préparée peu de temps auparavant, elle doit en outre être parfaitement claire et exempte de soufre en liberté. On bouche de suite le flacon, et on rattache la vessie de cochon. L'eau devient laiteuse, mais elle s'éclaircit au bout de quelques jours, et il s'y forme un dépôt de soufre. L'hydrogène du sulfide hydrique a converti l'oxide ferrique qui se trouvait dans la dissolution, en oxide ferreux, tandis que du soufre a été mis en liberté. Si la liqueur ne devient pas laiteuse par l'addition de la dissolution de sulfide hydrique, et qu'il ne se dépose pas de soufre, la substance ne contient pas d'oxide ferrique, mais seulement de l'oxide ferreux.

Lorsque du soufre s'est déposé, on décante la liqueur claire, et on la filtre, aussi rapidement que possible, à travers un petit filtre pesé, sur lequel on lave le soufre. Pendant la filtration, il faut éviter autant que possible le contact de l'air, afin qu'il ne se sépare pas de soufre du sulfide hydrique dissous qui n'a point été décomposé. Le soufre est séché sur le filtre, à une très-douce chaleur, puis pesé. Il faut le brûler, après l'avoir pesé, pour voir s'il est pur. Si la substance contenait des matières étrangères qui n'aient point été dissoutes par l'acide hydrochlorique, par exemple une petite quantité d'acide silicique, on les retrouve après la combustion du soufre. On détermine alors leur poids, et on le déduit de celui du soufre. Par le poids de ce dernier, on trouve aisément, d'après les tables, la quantité d'oxygène qui s'est combinée avec l'hydrogène du sulfide hydrique pour produire de l'eau.

Il est nécessaire, dans cette expérience, d'employer une quantité suffisante de dissolution de sulfide hydrique. Le flacon doit exhaler sensiblement encore l'odeur du sulfide hydrique quand on le débouche; s'il n'en est point ainsi, la quantité de l'oxide ferrique dans la substance qu'on analyse était trop considérable par rapport à celle de la dissolution de sulfide hydrique.

Une autre méthode pour déterminer la quantité de l'oxide ferrique, a été indiquée par *Berzélius* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XX. S. 501.) On prend un flacon susceptible d'être bouché d'une manière fort exacte, et on y dissout la substance dans de l'acide hydrochlorique, après en avoir chassé tout l'air atmosphérique par le moyen du gaz acide carbonique. La dissolution peut être favorisée par l'application d'une chaleur douce. Lorsqu'il reste quelque chose qui refuse de se dissoudre, on décante la liqueur claire, et on lave rapidement le résidu avec de l'eau bouillante et purgée d'air. On introduit tout le liquide dans un flacon contenant une quantité pesée d'argent métallique en poudre et d'eau bouillie exempte d'air, dont on remplit le vide qui peut encore rester dans le flacon, qu'on bouche sur-le-champ.

La meilleure manière d'obtenir la poudre d'argent dont on a besoin pour cette expérience, consiste à verser sur du chlorure argentique fondu, de l'eau qu'on a rendue faiblement acide, et à laisser ensuite un morceau de zinc plongé dans la liqueur, jusqu'à ce que tout l'argent soit réduit; après avoir enlevé le zinc, on lave le gâteau d'argent avec de l'acide hydrochlorique, on l'écrase entre les doigts, on fait bouillir la poudre avec de l'eau, et on la sèche, mais sans la chauffer fortement. On met la liqueur en digestion avec cette poudre d'argent, à une température de près de 100° C., et l'on a soin de remuer souvent. L'argent réduit tout le chlorure ferrique en chlorure ferreux, et forme du chlorure argentique. Quand la liqueur est devenue incolore, ce qui exige quelquefois une digestion de vingt-quatre heures, on décante ce qui est clair, on recueille l'argent sur un filtre, on le lave, et on le fait sécher, après quoi on en détermine le poids; autant il pèse alors de plus qu'auparavant, autant il a enlevé de chlore au chlorure ferrique. On calcule d'après la quantité du chlore la contenu de la substance en oxide ferrique au moyen des tables annexées à cet ouvrage.

La méthode que *Fuchs* a indiquée pour déterminer immédiatement l'oxide ferrique dans une combinaison qui renferme à la fois les deux oxides du fer, est semblable à celle dont on se sert pour séparer l'oxide ferrique de l'oxide manganeux par le moyen du carbonate calcique, et qui a été exposée p. 237. Lorsqu'il y a de l'oxide ferreux dans une liqueur, le carbonate calcique, qu'on y ajoute, n'en précipite rien.

D'après cette méthode, on dissout la combinaison des deux oxides dans de l'acide hydrochlorique à l'abri du contact de l'air, en s'efforçant d'éviter l'emploi d'un grand excès d'acide. On y ajoute alors une quantité suffisante de carbonate calcique et on échauffe le tout sans élever la température jusqu'au point d'ébullition. Il n'est guère possible que l'air atmosphérique suroxide le fer pendant la caléfaction, puisque le gaz acide carbonique qui se développe lui en interdit presque entièrement l'accès. Après la caléfaction on bouche le flacon et on laisse l'oxide ferrique précipité se déposer avec le carbonate calcique employé en excès. On filtre le précipité, on le lave promptement avec de l'eau qu'on a fait bouillir préalablement, on le dissout dans de l'acide hydrochlorique, et on précipite l'oxide ferrique de la liqueur au moyen de l'ammoniaque, en opérant à l'abri du contact de l'air, pour que l'oxide ne se mêle pas avec du carbonate calcique.

Dans la liqueur filtrée on détermine l'oxide ferreux en le convertissant en oxide ferrique avec du gaz chlore ou bien avec de l'acide nitrique, et en calculant d'après la quantité de cet oxide celle de l'oxide ferreux au moyen des tables.

Cette méthode ne peut être employée lorsque la substance à explorer contient de l'acide sulfurique, phosphorique ou arsénique.

Dans cette méthode on peut se servir du carbonate barytique en place du carbonate calcique.

Voici quelle est la méthode à suivre pour déterminer la quantité de l'oxide ferreux dans la substance. On prend un poids quelconque de cette dernière, et on la dissout de la même manière qu'il vient d'être dit, dans un flacon susceptible d'être bien bouché, avec de l'acide hydrochlorique, après avoir rempli le flacon de gaz acide carbonique. Ici le flacon n'a pas besoin d'être aussi grand que lorsqu'il s'agit de déterminer la quantité de l'oxide ferrique. Une fois la dissolution opérée, on verse rapidement une dissolution de chlorure aurico-potassique ou sodique dans le flacon, et on le bouche, l'oxide ferreux contenu dans la dissolution réduit l'or, et se convertit en oxide ferrique. S'il ne se réduit point d'or, c'est une preuve que la substance ne contenait point d'oxide ferreux. On en acquiert mieux encore la conviction en ajoutant à une autre dissolution de la substance une dissolution de cyanure ferrico-potassique, au moyen de laquelle les plus petites traces d'oxide ferreux dans une liqueur contenant une grande quantité d'oxide ferrique se reconnaissent à la formation d'un précipité bleu.

Lorsque de l'or s'est décomposé à l'état métallique, on le réunit au bout de quelque temps sur un filtre, on le lave bien, on le fait rougir faiblement, et on en détermine le poids. La quantité de l'oxide ferreux contenu dans la substance est à celle de l'or ainsi obtenu, comme le poids atomique de l'oxide ferreux à celui de l'or. En faisant cette expérience, il est nécessaire d'éviter autant que possible le contact de l'air pendant que la dissolution dans l'acide hydrochlorique s'effectue, afin qu'il ne se convertisse point d'oxide ferreux en oxide ferrique avant l'addition de la dissolution aurique.

On n'obtiendrait pas le même résultat si, à la dissolution de chlorure aurico-potassique ou sodique, on substituait celle de chlorure aurique, avec quelque soin que ce dernier ait été préparé, l'or qu'il contient se réduit plus facilement, par l'effet de circonstances accidentelles, que celui qui existe dans le chlorure aurico-potassique ou sodique cristallisé; c'est pourquoi sa dissolution donne des résultats moins certains que celle de ce dernier sel.

Si la substance contient une petite quantité de matières étrangères qui soient insolubles dans l'acide hydrochlorique, on les obtient pour résidu en dissolvant l'or réduit dans de l'eau régale, on les réunit alors sur un filtre, on les lave, on les fait rougir, et on en détermine le poids, on déduit ce dernier de celui de l'or réduit, dont alors seulement on connaît la quantité d'une manière exacte et rigoureuse.

Cette méthode de déterminer la quantité de l'oxide ferreux peut être mise en usage dans une foule de cas où celle de trouver la quantité de l'oxide ferrique ne saurait être employée, car on conçoit que celle-ci n'est point applicable lorsque la substance qu'on se propose d'analyser contient des corps susceptibles d'être précipités par le sulfide hydrique.

Il a déjà été dit que ces méthodes ne peuvent point être mises en usage lorsque la substance qu'on veut analyser n'est pas soluble dans l'acide hydrochlorique. Quand ce cas a lieu, non seulement on manque de méthodes pour trouver les quantités relatives de l'oxide ferreux et de l'oxide ferrique, mais souvent même aussi on n'a pas de moyen pour déterminer avec certitude à quel degré d'oxidation le fer se trouve dans la substance. En analysant cette dernière, le fer qu'elle contient s'obtient à l'état d'oxide ferrique. Ordinairement on admet que le fer y était à l'état d'oxide ferrique quand l'analyse ne donne pas d'excédant, et lorsqu'il y en a un, on suppose que c'est une preuve de l'existence d'une certaine quantité d'oxide ferreux. Si l'analyse a été faite avec soin, cette conclusion est exacte, lorsque le fer entre comme partie constituante principale dans la substance qu'on examine; mais, quand ce dernier cas n'a point lieu, il faut renoncer à l'espoir de déterminer par des expériences le degré d'oxidation auquel le fer se trouve dans la substance sur laquelle on opère. Lors même que les autres oxides contenus dans cette dernière ne sont point réductibles par le gaz hydrogène, on ne saurait employer ce mode de réduction pour déterminer la quantité d'oxygène dans les oxides du fer, parce qu'ordinairement, dans les substances que l'acide hydrochlorique ne peut dissoudre, les oxides du fer ne sont point eux-mêmes susceptibles d'être réduits par le gaz hydrogène.

Conclure le degré d'oxidation du fer de la couleur que présente la substance, c'est courir souvent le risque de se tromper beaucoup; cependant on a coutume d'admettre qu'une couleur verte ou noire est due à de l'oxide ferreux, et qu'une couleur rouge, jaune ou blanche, provient, au contraire, de l'oxide ferrique. Il est bien vrai qu'une couleur noire, surtout lorsqu'en même temps la substance agit avec force sur l'aiguille aimantée, annonce la présence de l'oxide ferreux; mais celui-ci peut alors être accompagné d'une grande quantité d'oxide ferrique.

XVI. ZINC.

Détermination du zinc et de l'oxide zincique. — Lorsque l'oxide zincique est contenu seul dans une liqueur de laquelle on doit le séparer quantitativement, il se prête moins bien que le ma-

gnésie à ce qu'on le détermine sous la forme de sulfate. Le sulfate zincique perd une portion de son acide par la calcination, ce qui fait qu'après qu'il l'a subie, une petite quantité du sel ne peut plus être dissoute par l'eau.

Le réactif dont on se sert ordinairement pour précipiter l'oxide zincique est la dissolution de carbonate potassique. Si la dissolution de l'oxide zincique ne contient point de sels ammoniques, on y ajoute un excès de carbonate potassique, et on fait bouillir le tout; on réunit ensuite sur un filtre le carbonate zincique qui s'est précipité, et on le lave. Si, au contraire, la dissolution contient des sels ammoniques, il faut préalablement détruire ces derniers par le carbonate potassique, avec le secours de la chaleur. Le mieux alors, après avoir ajouté à la dissolution assez de carbonate potassique pour pouvoir décomposer les sels ammoniques, est de l'évaporer jusqu'à siccité. On verse ensuite de l'eau chaude sur la masse sèche, on fait bouillir la liqueur, et on réunit le carbonate zincique sur un filtre. Il faut avoir soin de ne pas se tromper à l'égard de la quantité de carbonate potassique qu'on ajoute, et observer les mêmes précautions qui ont été prescrites p. 241, pour le cas où il s'agit de précipiter la magnésie, au moyen du carbonate potassique, d'une dissolution qui contient des sels ammoniques. Si, après avoir versé un excès de carbonate potassique dans une liqueur contenant de l'oxide zincique, on évaporait jusqu'à siccité très-lentement et à une douce chaleur, qu'on versât de l'eau froide sur la masse sèche, et qu'ensuite on réunît le carbonate zincique sur un filtre, la liqueur filtrée contiendrait encore beaucoup d'oxide zincique en dissolution, ce qui n'a pas lieu quand on fait dessécher le liquide à une forte chaleur, et qu'on traite le résidu ainsi qu'il a été prescrit précédemment.

Quand on précipite l'oxide zincique par le carbonate potassique, il ne faut jamais négliger d'examiner si la liqueur séparée du carbonate zincique par la filtration contient encore de l'oxide zincique. Le meilleur moyen de s'en assurer consiste à y verser quelques gouttes de sulfhydrate ammonique. S'il se produit ainsi un volumineux précipité blanc, c'est une preuve qu'il y a encore de l'oxide zincique dissous. Cette petite quantité de sulfure zincique est traitée ensuite comme il sera dit tout à l'heure. Lorsque les précautions prescrites ont été observées dans la précipitation du carbonate zincique, on ne peut obtenir par cette épreuve que des quantités impondérables de sulfure de zinc.

Le carbonate zincique qu'on a obtenu est séché, puis rougi dans un creuset de platine, sur une lampe à esprit de vin à double courant d'air; il perd ainsi son acide carbonique, après quoi on le pèse.

Souvent on se sert de sulfhydrate ammonique pour précipiter l'oxide zincique à l'état de sulfure zincique. Si la dissolution du sel zincique est neutre, on y ajoute immédiatement du sulfhydrate ammonique; si elle est acide, on commence par la sursaturer avec de l'ammoniaque, qui, lorsqu'on en met une suffisante quantité, dissout l'oxide zincique; ensuite on précipite du sulfure zincique, qui est insoluble dans tout excès quelconque d'ammoniaque. Le sulfure zincique se sépare sous la forme d'un volumineux précipité blanc, qu'on ne doit pas filtrer avant qu'il ne soit complètement déposé; on décante alors le liquide clair, et on jette le sulfure sur un filtre. Si l'on néglige cette précaution, le sulfure zincique bouche de suite les pores du papier, et la liqueur ne traverse plus le filtre qu'avec une lenteur extrême. Le sulfure est lavé avec de l'eau à laquelle on a ajouté du sulfhydrate ammonique; on le retire encore humide de l'entonnoir, et on le met digérer, avec le filtre, dans de l'acide hydrochlorique concentré, qui le dissout en donnant lieu à un dégagement de gaz sulfide hydrique. Lorsque la digestion a duré assez long-temps pour que l'odeur du sulfide hydrique ait disparu presque entièrement, on filtre la liqueur, et on précipite l'oxide zincique par le carbonate potassique.

Suivant *Abich*, le sulfure zincique précipité se convertit complètement en oxide zincique exempt d'acide sulfurique, quand on le fait rougir pendant une demi-heure au moyen d'une capsule de platine dans un fourneau de forge.

Manière de séparer l'oxide zincique de l'oxide ferrique. — On sépare l'oxide zincique de l'oxide ferrique, quand sa quantité est très-peu considérable relativement à celle de ce dernier, en se servant d'ammoniaque pure, dont on verse un excès dans la dissolution des deux oxides. L'oxide zincique reste dissous, tandis que l'oxide ferrique se précipite. Après avoir séparé la liqueur de ce dernier, par la filtration, on précipite l'oxide zincique en y versant du carbonate potassique, et l'évaporant jusqu'à siccité. On ne peut avoir recours à cette méthode que pour séparer des quantités extrêmement faibles des deux oxides. Si les quantités de l'un et de l'autre oxide sont assez considérables, il est impossible d'obtenir l'oxide ferrique précipité exempt d'oxide zincique. Dans ce cas, il faut séparer les deux oxides par le succinate ammonique ou par le succinate sodique, en ayant soin, avant d'ajouter le sel, de neutraliser la dissolution par l'ammoniaque, ou plutôt de l'en sursaturer très-légèrement, de manière à précipiter une très-petite quantité d'oxide ferrique.

Suivant *Fuchs*, on peut isoler l'oxide zincique de l'oxide ferrique de la même manière qu'on sépare cet oxide d'avec l'oxide manganeux au moyen du carbonate calcique ou barytique p. 267.

Manière de séparer l'oxide zincique de l'oxide ferreux. — Lorsqu'on a de l'oxide zincique et de l'oxide ferreux à séparer l'un de l'autre, il faut commencer par convertir celui-ci en oxide ferrique, en chauffant le tout avec de l'acide

nitrique. Si la liqueur qui contient les deux oxides est très-étendue, il vaut mieux, pour transformer l'oxide ferreux en un degré supérieur d'oxidation, faire passer un courant de chlore gazeux à travers le liquide, ou, si ce dernier est moins étendu, y ajouter une dissolution aqueuse soit de chlore, soit de brome.

Manière de séparer l'oxide zincique de l'oxide manganeux. — L'oxide zincique peut être séparé de l'oxide manganeux par la potasse pure. Lors même qu'on ajoute un grand excès de dissolution de potasse à la dissolution des deux oxides, qu'on fait bouillir le tout pendant long-temps, qu'ensuite on filtre et lave avec beaucoup de soin l'oxide manganeux, qui, au contact de l'air, se convertit partiellement en oxide manganique, il n'en reste pas moins combiné avec le manganèse une petite quantité d'oxide zincique, qu'on ne peut point enlever par la potasse.

Il faut donc s'y prendre d'une toute autre manière pour séparer ces deux oxides. On les précipite tous deux ensemble, par le carbonate potassique, à l'état de carbonates, que l'on convertit en chlorures métalliques. Le chlorure zincique est volatil, et on peut le séparer du chlorure manganique par la distillation.

Voici quelle est la marche à suivre dans cette expérience. On fait rougir fortement les carbonates, puis on les pèse, tous deux perdent leur acide carbonique par la calcination, on a pour résidu de l'oxide zincique et de l'oxide mangano-manganique. On introduit ce résidu dans une petite boule de verre, aux deux côtés de laquelle sont soudés des tubes de verre. L'un de ces tubes doit avoir plus du double de la longueur de l'autre, et tous deux doivent ne point être d'un trop petit diamètre. On pèse la boule, avec les tubes, avant d'y introduire les oxides. Cela fait, on y met la quantité nécessaire de ces derniers, en nettoyant les tubes de verre, avec la barbe d'une plume, de toutes les particules qui seraient pu y demeurer fixées. On pèse de nouveau l'appareil. Cette seconde pesée apprend quelle est la quantité d'oxides sur laquelle on va opérer.

On dirige alors sur les oxides un courant de gaz chloride hydrique sec qui se dégage d'un flacon *a* (pl. II, fig. 2), dans lequel on a introduit du sel marin, avant de monter l'appareil. L'ouverture de ce flacon est close avec un bouchon à travers lequel passe le col d'un entonnoir de sûreté *b*, qui ne doit plonger que de quelques pouces dans le vase, et dont le mieux est de terminer l'extrémité inférieure en pointe. On verse peu à peu de l'acide sulfurique concentré, par cet entonnoir, dans le flacon. Le courant de gaz qui est mis en évidence par là, s'échappe par un tube de dégagement courbé à angle droit, et sur la longueur duquel on a soufflé deux boules *cc*, destinées à recevoir la plus grande partie de l'humidité. Afin d'obtenir le gaz parfaitement sec, on le fait encore passer à travers un tube de verre rempli de chlorure calcique, et uni au tube de dégagement par le moyen d'un anneau en caoutchouc. L'autre extrémité du tube plein de chlorure calcique, est jointe également, par un tube de caoutchouc, avec la boule *e*, dans laquelle sont placés les oxides. Le plus long des deux tubes soudés aux côtés de cette boule a été courbé à angle droit sur une lampe à esprit de vin à double courant d'air; cependant la courbure ne lui a été donnée qu'après la seconde pesée de la boule de verre, sans quoi il eût été difficile de peser celle-ci avec les oxides. Le tube courbé à angle droit passe à travers le trou d'un bouchon qui ferme l'orifice du flacon *h*. Ce flacon est à moitié rempli d'eau, à laquelle on a ajouté un peu d'ammoniaque. Le tube se termine à quelques lignes au-dessous de la surface du liquide. Le bouchon du flacon *h* est percé d'un second trou, qui livre passage à un tube de dégagement.

Lorsque l'air atmosphérique a été chassé de l'appareil par le gaz chloride hydrique, on chauffe peu à peu la boule *e* avec la flamme d'une lampe à esprit de vin à double courant d'air. Les oxides se convertissent par là en chlorures métalliques, dont la formation n'a cependant lieu qu'avec assez de lenteur. Le chlorure zincique se volatilise, mais sa volatilisation complète n'a lieu qu'au moyen de la plus forte chaleur qu'on puisse produire avec la lampe à esprit de vin à double courant d'air. Si la quantité de chlorure zincique qui a été formé est considérable, plusieurs heures s'écoulent avant qu'il soit distillé en totalité. Il est nécessaire que le tube courbé à angle droit ait un diamètre assez grand, de quatre lignes environ, afin que le chlorure zincique ne l'obstrue point. On se sert d'une petite lampe à esprit de vin pour chasser le chlorure zincique de la boule de verre *e*, et le faire couler dans le flacon *h*. S'il se rassemblait dans le coude du tube, le mieux serait de diriger sur ce point, avec un chalumeau, une flamme d'esprit de vin, qui le ferait tomber dans le liquide du flacon *h*, où il se dissout.

Lorsqu'il ne se dégage plus de chlorure zincique de la boule *e*, l'expérience est terminée. On éloigne peu à peu la flamme de la lampe, tandis qu'un courant de gaz chloride hydrique continue à traverser l'appareil. Cependant il faut qu'avant le refroidissement l'orifice du tube ait été ramené en haut au-dessus de la surface du liquide. Après le refroidissement complet, on coupe avec circonspection la partie du tube en *h*, lorsqu'on a chassé le chlorure zincique jusque là, ou, si l'on n'a pu y parvenir, on coupe le tube à une petite distance de la boule *e*, et l'on fait soigneusement couler dans le flacon *h* le chlorure zincique qui s'y trouve.

Le liquide du flacon *h* contient alors tout le zinc qui existait à l'état d'oxide zincique dans la boule *e*. On ajoute à cette liqueur une suffisante quantité de carbonate potassique, et on précipite l'oxide zincique de la manière qui a été prescrite plus haut. Ensuite on nettoie et on fait

sécher la portion du tube de verre dans laquelle le chlorure zincique était contenu, on pèse la boule *e*, et on dissout le chlorure manganeux qui s'y trouve. On fait sécher la boule, et on la pèse de nouveau, pour savoir, d'après sa diminution de poids, à combien s'élève la quantité du chlorure manganeux. Mais comme il arrive souvent, dans cette opération, que le verre de la boule est attaqué un peu, et que par conséquent le chlorure manganeux ne peut point être dissous d'une manière complète, on n'obtient point par là un résultat fort exact. Il faut donc, après avoir dissous dans l'eau le chlorure manganeux contenu dans la boule *e*, laver celle-ci, d'abord avec un peu d'acide hydrochlorique étendu, puis avec de l'eau pure, et réunir les deux liqueurs au chlorure manganeux dissous, d'où résulte une dissolution claire. S'il se sépare de très-faibles traces d'acide silicique provenant du verre, on les enlève par la filtration. L'oxide manganeux est ensuite précipité de la liqueur filtrée par le carbonate potassique, ainsi qu'il a été dit précédemment (p. 330). On fait rougir le carbonate manganeux pour le convertir en oxide mangano-manganique.

Le poids réuni de l'oxide mangano-manganique et de l'oxide zincique obtenu, doit s'accorder avec celui des oxides qui ont été mis en expérience. D'après la proportion qu'on a trouvée entre les deux oxides, dans la quantité sur laquelle on a opéré, on calcule leur quantité dans la masse entière qu'on avait obtenue précédemment et qu'on n'a pas pu mettre toute en expérience, parce qu'il devait nécessairement se perdre quelque chose en introduisant dans la boule *e* et en nettoyant les tubes de verre soudés avec elle.

Cette méthode, pour séparer l'oxide zincique de l'oxide manganeux, est compliquée, et le résultat qu'elle fournit n'est pas non plus parfaitement exact. Mais on n'en connaît point de meilleure pour séparer les deux oxides l'un de l'autre.

Il serait mieux, aussitôt après avoir converti les oxides en carbonates, de convertir sur-le-champ ceux-ci en chlorures métalliques, en les dissolvant dans de l'acide hydrochlorique et évaporant avec ménagement la liqueur jusqu'à siccité, puis de faire chauffer le chlorure dans l'appareil, en dirigeant dessus du gaz chloride hydrique. De cette manière on épargnerait beaucoup de temps, car les oxides ne se transforment que lentement en chlorures métalliques lorsqu'on fait passer sur eux un courant de gaz chloride hydrique. Mais ce procédé ne convient pas, parce que les chlorures de zinc et de manganèse ne peuvent point être aussi exactement pesés et introduits dans la boule *e*, que les oxides de ces deux métaux.

Manière de séparer l'oxide zincique de la zircone, des oxides du cérium, de l'yttria, de la thorine et de la glucine. — Pour séparer l'oxide zincique de ces substances, on pourrait avoir recours à l'ammoniaque mise en excès, qui les précipiterait toutes, et ne laisserait que l'oxide zincique dissous. Cependant on ne sait pas si cette méthode donnerait des résultats certains.

Manière de séparer l'oxide zincique de l'alumine. — C'est aussi à l'aide de l'ammoniaque qu'on sépare l'oxide zincique de l'alumine, quand les deux oxides sont dissous dans une liqueur. Cependant il vaut mieux séparer ces oxides l'un de l'autre, en les dissolvant dans un grand excès de potasse et précipitant de cette dissolution, l'oxide zincique à l'état de sulfure zincique, par le gaz hydrogène sulfuré.

Cependant on trouve dans la nature une combinaison d'alumine et d'oxide zincique, appelée gahnite, qui est insoluble dans les acides. Ce minéral résiste aussi à l'action du carbonate potassique avec lequel on le fait fondre. On ne peut le rendre soluble dans les acides qu'en le fondant avec de la potasse pure. Le traitement de cette substance par la potasse s'exécute de la même manière que celui de quelques combinaisons silicifères par le même réactif. La marche à suivre sera décrite en détail plus loin, lorsque je parlerai de l'analyse des substances silicifères.

Manière de séparer l'oxide zincique de la magnésie. — On sépare l'oxide zincique de la magnésie de la même manière que l'oxide manganeux de cette terre. On ajoute du chlorure ammonique à la dissolution, pour que l'ammoniaque qu'on y verse ensuite ne précipite ni la magnésie ni l'oxide zincique, mais on peut se dispenser de cette addition quand la liqueur est acide, parce que la saturation avec l'ammoniaque produit assez de sel ammoniaque. On verse ensuite du sulfhydrate ammonique dans la dissolution, pour en précipiter l'oxide zincique à l'état de sulfure zincique. On rend acide la liqueur séparée de ce dernier par la filtration, on la chauffe, et, après l'avoir filtrée, on en extrait la magnésie.

Manière de séparer l'oxide zincique de la chaux. — On peut séparer l'oxide zincique de la chaux par le même procédé qui sert à séparer la chaux de la magnésie. On rend la dissolution ammoniacale, et on en précipite la chaux par l'oxalate ammonique. L'oxalate zincique ne se précipite point, parce que l'ammoniaque le retient en dissolution. On verse du carbonate potassique dans la liqueur séparée de l'oxalate calcique par la filtration, et on l'évapore jusqu'à siccité, à une forte chaleur, de cette manière, on obtient du carbonate zincique.

On pourrait aussi séparer la chaux de l'oxide zincique en versant de l'ammoniaque dans la dissolution de ces deux substances, et ajoutant ensuite du sulfhydrate ammonique à la liqueur, pour en précipiter l'oxide zincique à l'état de sulfure zincique. Mais celui-ci exigerait qu'on filtrât rapidement, et qu'on eût soin, pendant la filtration, de le garantir autant que possible du contact de l'air, afin qu'il ne s'y mêlât pas

de carbonate calcique. Comme on ne peut point ainsi donner au sulfure zincique le temps de se déposer, il est bon d'en opérer la précipitation dans une bouteille qui puisse être bouchée, ce qui permet d'interdire tout accès à l'air atmosphérique. On laisse le sulfure se déposer dans cette bouteille, avant de le jeter sur un filtre. La liqueur qu'on en sépare par la filtration est rendue acide et chauffée; puis on la filtre et on précipite la chaux.

Manière de séparer l'oxide zincique de la strontiane. — La meilleure manière de séparer l'oxide zincique de la strontiane est celle qui vient d'être décrite.

Manière de séparer l'oxide zincique de la baryte. — On sépare la baryte de l'oxide zincique en précipitant la première de la liqueur par l'acide sulfurique, et précipitant ensuite l'oxide zincique du liquide séparé du sulfate barytique par la filtration.

Manière de séparer l'oxide zincique des alcalis. — Pour séparer l'oxide zincique des alcalis fixes, on rend la dissolution ammoniacale, et on en précipite l'oxide zincique à l'état de sulfure zincique, au moyen du sulfhydrate ammonique. La liqueur filtrée est ensuite rendue acide, chauffée et filtrée, après quoi on l'évapore jusqu'à siccité, et on fait rougir le résidu sec. Les alcalis restent combinés avec l'acide auquel ils étaient unis avant leur séparation, quand toutefois ils ne forment point avec lui un sel susceptible d'être détruit par l'action de la chaleur.

XVII. COBALT.

Détermination du cobalt et de l'oxide cobaltique. — Une dissolution de potasse pure est le meilleur réactif pour précipiter l'oxide cobaltique de ses dissolutions. Le précipité est volumineux, et il a une couleur bleue, qui passe au vert, au bout de quelque temps. Il est bon de précipiter l'oxide à chaud, ou de chauffer un peu après la précipitation, la couleur du précipité change ainsi, et devient d'un rose sale par l'effet d'une ébullition prolongée, ce qui n'arrive cependant pas toujours, même lorsque les dissolutions cobaltiques ont préalablement été étendues d'une quantité d'eau égale à la leur. L'oxide précipité est difficile à laver, aussi le mieux est-il d'employer pour cela de l'eau chaude. Après le lavage, on le sèche et on le fait rougir, ce qui le rend noir, puis on le pèse.

Cependant, lorsqu'on suit cette marche, il est absolument impossible de déterminer la quantité de l'oxide cobaltique d'une manière exacte, ni même approximative. Après avoir fait rougir l'oxide à plusieurs reprises, on obtient à chaque fois des poids différens, et toujours on trouve une quantité d'oxide supérieure à celle qu'on devrait avoir. La raison en est que la calcination le fait passer à un état supérieur d'oxidation, inconvénient qu'on ne saurait éviter, même en le laissant refroidir promptement dans un creuset couvert.

Par conséquent, lorsqu'on veut déterminer avec précision la quantité de cobalt que contient l'oxide rougi, ce qu'il y a de mieux à faire, c'est d'en peser une certaine quantité, de la convertir en cobalt par le gaz hydrogène, et de calculer, d'après le poids du métal, la quantité totale de l'oxide. La réduction s'exécute de la manière suivante. La bouteille *a* (pl. II, fig. 3) contenant du zinc et de l'eau, on y verse de l'acide sulfurique par l'entonnoir *b*, et l'on dégage ainsi un courant lent de gaz hydrogène. Celui-ci s'échappe par un tube de verre courbé à angle droit, et muni de deux boules *cc*, dans lesquelles se condense la plus grande partie de l'humidité du gaz; pour dessécher complétement ce dernier, on le fait passer à travers un autre tube de verre *d* rempli de chlorure calcique, après quoi il arrive, dans la boule de verre *g*, sur l'oxide cobaltique rougi. Aux deux côtés de cette boule *g*, qui doit être en verre fort et difficile à fondre, sont soudés deux tubes de verre. On l'a pesée vide, puis, après y avoir introduit l'oxide et avoir nettoyé les tubes avec une barbe de plume des particules qui auraient pu y rester adhérentes, on l'a pesée de nouveau, afin de savoir quelle est la quantité d'oxide sur laquelle on opère. Les diverses parties de l'appareil sont réunies par des tubes de caoutchouc.

Lorsque tout l'appareil est plein de gaz hydrogène, on commence à chauffer doucement la boule *g* avec l'oxide cobaltique, on augmente la chaleur par degrés, jusqu'à ce que la boule soit bien rouge. Cette forte chaleur rouge est absolument nécessaire, parce que sans cela le cobalt réduit s'enflammerait pyrophoriquement au contact de l'air atmosphérique. Il se produit de l'eau, dont une partie s'échappe avec le gaz hydrogène excédant, mais dont une autre partie se dépose en gouttelettes dans le tube postérieur de la boule *g*, d'où on la chasse avec la flamme d'une petite lampe à esprit de vin. Lorsqu'il ne se forme plus d'eau, tout l'oxide cobaltique est converti en métal: on cesse de chauffer la boule, mais en continuant encore pendant le refroidissement à faire passer du gaz hydrogène sur le régule.

Après le refroidissement complet, on pèse la boule *g* avec le cobalt réduit. Cette pesée fait connaître la quantité de métal existant dans celle d'oxide sur laquelle on a opéré; la différence entre les deux dernières pesées indiquant la quantité d'oxygène qui se trouvait dans l'oxide cobaltique. D'après la proportion du métal et de l'oxygène dans la quantité d'oxide qui a été mise en expérience, on calcule la quantité de l'un et de l'autre dans la masse entière de l'oxide, parce qu'on n'a pu soumettre la totalité de cette dernière à la réduction. Si le cobalt était à l'état d'oxide dans la substance analysée, on calcule la quantité de celui-ci d'après celle du métal qu'on a obtenue.

Lorsque l'oxide cobaltique dont on s'est servi pour opérer la réduction n'a pas été bien lavé,

et qu'il contient des substances étrangères, notamment de l'alumine, le métal réduit s'enflamme pyrophoriquement à l'air, avec quelque force même qu'on l'ait calciné.

Une dissolution de carbonate potassique, même lorsqu'on fait bouillir les dissolutions d'oxide cobaltique avec elle, et que celles-ci ne contiennent pas de sels ammoniques, ne précipite point l'oxide cobaltique complétement, comme fait la potasse pure, mais quand on agit avec la circonspection convenable, ce dernier réactif peut précipiter si complétement l'oxide cobaltique, que le sulfhydrate ammonique n'en fasse plus ensuite découvrir aucune trace dans la liqueur filtrée.

Si la liqueur de laquelle on veut précipiter l'oxide cobaltique contient de l'ammoniaque libre et des sels ammoniques, l'oxide ne saurait être précipité par la potasse. Il est vrai qu'on peut mêler la dissolution avec une suffisante quantité de carbonate potassique, et détruire ensuite peu à peu les sels ammoniques par l'évaporation, mais cette méthode, surtout lorsque les sels ammoniques sont abondans, est assez compliquée, et d'ailleurs elle ne donne point un résultat exact, même lorsqu'on a poussé l'évaporation jusqu'à siccité, car l'oxide cobaltique n'est point précipité complétement par les carbonates alcalins, et par l'évaporation à siccité, il se convertit en suroxide de cobalt.

Il est donc préférable et plus expéditif, dans ces cas, de précipiter l'oxide cobaltique, à l'état de sulfure cobaltique, par le sulfhydrate ammonique. La dissolution de l'oxide doit être neutre, on peut aussi la rendre ammoniacale, car le sulfure cobaltique est absolument insoluble dans les alcalis libres. Le sulfure cobaltique forme un précipité noir, qui est moins volumineux que celui du sulfure de fer, et qui ne s'oxide pas aussi aisément à l'air. On se sert, pour le laver, d'une eau à laquelle on a ajouté du sulfhydrate ammonique, ce qui vaut mieux que d'employer l'eau pure.

Pour déterminer la quantité du cobalt, dans le sulfure cobaltique, on le retire encore humide de l'entonnoir, et on le met avec le filtre dans un verre à pattes, puis on le fait digérer à chaud avec de l'acide nitrique ou de l'eau régale, jusqu'à ce que tout le cobalt soit dissous, et qu'il ne reste plus que du soufre jaune. La digestion doit se faire dans le plus court espace de temps possible, parce que l'action prolongée de l'acide nitrique ou de l'eau régale sur le filtre, dissoudrait assez de matière organique pour que la précipitation de l'oxide cobaltique par la potasse ne pût plus avoir lieu ensuite d'une manière complète. L'acide hydrochlorique seul n'a pas le pouvoir de décomposer le sulfure cobaltique. On étend ensuite la dissolution avec de l'eau, on la filtre, et on lave le résidu, puis on précipite l'oxide cobaltique par la dissolution de potasse. L'oxide ainsi obtenu est rougi au feu et pesé. On en réduit alors une partie, par le moyen du gaz hydrogène, et d'après la quantité de métal qu'on y trouve, on détermine celle de ce même métal dans la totalité du précipité d'oxide cobaltique.

Le sulfure cobaltique précipité par le sulfhydrate ammonique peut être converti plus facilement en oxide cobaltique, après qu'il a été desséché convenablement sur le filtre, en le maintenant au rouge dans un creuset d'argent et au contact de l'air, jusqu'à ce qu'on ne n'aperçoive plus la flamme du soufre dans le creuset, dissolvant le résidu calciné dans un acide, et précipitant l'oxide cobaltique de cette dissolution au moyen d'une dissolution de potasse pure. Quand on se sert de ce procédé, on peut brûler à la manière ordinaire, dans le creuset de platine, le filtre sur lequel on a rassemblé le sulfure cobaltique. Il est bon d'employer de l'acide nitrique pour dissoudre le résidu calciné, qui laisse alors ordinairement des traces de soufre en raison de la petite quantité de sulfure cobaltique non décomposé qu'il renferme.

Détermination du suroxide de cobalt. — Le suroxide de cobalt se réduit, comme l'oxide cobaltique, en cobalt métallique, quand on le traite par le gaz hydrogène à une température élevée. S'il est mêlé avec d'autres oxides dont on ne puisse le séparer que dans des dissolutions, il faut dissoudre la substance dans de l'acide hydrochlorique. En la chauffant avec ce dernier, le suroxide de cobalt se convertit en chlorure cobaltique, avec dégagement de chlore. On précipite ensuite de l'oxide cobaltique de la dissolution, en y versant de la potasse.

On rencontre souvent de nombreuses difficultés à séparer l'oxide cobaltique d'autres substances, parmi lesquelles il en trouve plusieurs dont on ne parvient pas à le dégager avec une rigoureuse exactitude.

Manière de séparer l'oxide cobaltique de l'oxide zincique. — L'oxide cobaltique ne peut point être séparé de l'oxide zincique par la dissolution de potasse pure, même en faisant bouillir la dissolution des deux oxides avec un grand excès de cette dernière. L'oxide zincique se dissout bien par là, mais l'oxide cobaltique, qui reste sans se dissoudre, en retient toujours une grande quantité, dont nul excès de potasse ne parvient à le dégager.

La seule méthode de séparer complétement ces deux oxides l'un de l'autre, consiste à les convertir en chlorures métalliques, et à isoler le chlorure zincique volatil du chlorure cobaltique, pendant qu'on fait arriver un courant de gaz chloride hydrique sur les deux corps. On commence par précipiter les deux oxides, à l'état de carbonate, au moyen du carbonate potassique. Si la liqueur contient des sels ammoniques, on doit opérer la précipitation par un excès de ce réactif, comme s'il s'agissait de précipiter de l'oxide zincique seulement (p. 264.) La liqueur filtrée peut retenir encore un peu d'oxide cobaltique, qu'on précipite par le sulf-

hydrate ammonique, et qu'on détermine à part.

Les carbonates obtenus sont rougis au feu, ce qui les dépouille de leur acide carbonique. On les pèse ensuite, et, pour séparer les oxides l'un de l'autre, on les traite, dans un appareil semblable à celui qui est représenté pl. II, fig. 3, de la même manière absolument que s'il s'agissait d'un mélange d'oxides de zinc et de manganèse.

Manière de séparer l'oxide cobaltique de l'oxide ferrique. — On emploie, pour séparer l'oxide cobaltique de l'oxide ferrique, les mêmes moyens que pour dégager celui-ci de l'oxide manganeux. A la dissolution des deux oxides on ajoute, surtout quand il y a peu d'oxide ferrique, du chlorure ammonique qui, mis en suffisante quantité dans une dissolution d'oxide cobaltique, empêche ce dernier d'être précipité par l'ammoniaque. Si la dissolution est fort acide, on peut se dispenser d'y ajouter de chlorure ammonique. On sature ensuite la liqueur avec de l'ammoniaque, en observant les mêmes précautions que celles qui ont été décrites p. 250. Puis on précipite l'oxide ferrique par un succinate alcalin neutre, et l'on traite le succinate ferrique ainsi qu'il a été dit précédemment. On détermine alors la quantité d'oxide cobaltique contenue dans la liqueur qui a été séparée du succinate ferrique par la filtration. Pour cela, on y verse du sulfhydrate ammonique, afin de précipiter l'oxide à l'état de sulfure cobaltique, qu'on traite comme il a été prescrit plus haut.

Souvent on sépare les deux oxides par l'ammoniaque seulement. Mais il faut alors ajouter une très-grande quantité de chlorure ammonique à la liqueur, ce dont on peut néanmoins se dispenser si elle est fort acide. Cette méthode de précipiter l'oxide ferrique, non par le succinate ammonique, mais par l'ammoniaque, et de le séparer ainsi de l'oxide cobaltique, convient surtout lorsque sa quantité est très-faible relativement à celle de ce dernier. Cependant elle n'est point aussi exacte que la première. Quoi qu'il en soit, ni l'une ni l'autre de ces deux méthodes ne procure de l'oxide ferrique parfaitement exempt de toutes traces d'oxide cobaltique, dont la présence peut y être constatée à l'aide du chalumeau.

Une meilleure méthode d'isoler l'un de l'autre ces deux oxides est celle de *Fuchs*, dans laquelle on emploie le carbonate calcique, ou mieux le carbonate barytique, qui sont sans action sur l'oxide cobaltique, mais précipitent l'oxide ferrique. La séparation se fait d'une manière semblable à celle dont on dissocie l'oxide manganeux d'avec l'oxide ferrique (p. 257).

Manière de séparer l'oxide cobaltique de l'oxide ferreux. — Lorsqu'on a de l'oxide ferreux et de l'oxide cobaltique à séparer l'un de l'autre, il faut commencer par convertir le premier en oxide ferrique, soit par l'acide nitrique, soit par un courant de chlore gazeux, si les dissolutions sont acides et étendues.

Manière de séparer l'oxide cobaltique de l'oxide manganeux. — Il est très-difficile de séparer l'oxide cobaltique de l'oxide manganeux. On n'y parvient qu'autant qu'on convertit les deux oxides en chlorures métalliques, et qu'on traite ceux-ci par le gaz hydrogène, ce qui réduit le chlorure cobaltique en cobalt métallique, tandis que le chlorure manganeux reste sans éprouver aucun changement.

On commence par précipiter les deux oxides ensemble, opération pour laquelle on peut employer une dissolution de potasse pure, si la liqueur ne contient point de sels ammoniques ou d'ammoniaque. Quand elle en contient, on doit se servir du carbonate potassique, avec un excès duquel on évapore la liqueur jusqu'à siccité. On peut aussi, ce qui vaut mieux, précipiter les deux oxides ensemble d'une dissolution neutre ou ammoniacale, par le sulfhydrate ammonique, décomposer les sulfures par l'acide nitrique, et précipiter les deux oxides de leur dissolution nitrique en versant dans celle-ci une dissolution de potasse.

On lave les oxides, on les fait rougir et on les pèse. On en introduit autant qu'on le juge nécessaire dans une boule de verre aux deux côtés de laquelle sont soudés des tubes de verre, et, tandis qu'on fait chauffer la boule, on dirige sur eux un courant de gaz chloride hydrique, afin de les convertir en chlorures métalliques. Pour dégager le gaz chloride hydrique on se sert d'une bouteille semblable à celle de l'appareil représenté pl. II, fig. 3. Il faut un laps de temps très-long pour que les oxides soient complètement convertis en chlorures métalliques. C'est pourquoi il serait beaucoup plus avantageux d'opérer cette conversion en dissolvant les oxides dans de l'acide hydrochlorique; cependant il n'est pas possible d'en introduire avec exactitude une quantité déterminée dans une boule de verre.

Lorsque la conversion en chlorures métalliques est accomplie, on fait passer du gaz hydrogène sec sur ces chlorures, tandis que l'on chauffe fortement la boule dans laquelle ils se trouvent. On emploie à cet effet un appareil semblable à celui qui sert pour la réduction de l'oxide cobaltique, et qui est représenté pl. II, fig. 3. Le dégagement du gaz hydrogène ne doit être arrêté que quand il ne se dégage plus que des quantités insignifiantes de gaz chloride hydrique; on ne peut jamais arriver à ce que le dégagement de ce dernier gaz cesse tout-à-fait, car même après la réduction complète du chlorure cobaltique, des traces extrêmement légères de gaz chloride hydrique s'exhalent du chlorure manganeux, que le gaz hydrogène ne réduit point, à la vérité, mais qui attaque le verre sous l'influence d'une forte chaleur. Par conséquent dès qu'il ne se forme plus qu'un nuage presque imperceptible quand on tient à l'extrémité de l'appareil une baguette de verre qui a été trempée

dans l'ammoniaque, on laisse refroidir la boule, sans néanmoins arrêter encore le dégagement du gaz hydrogène.

Après le refroidissement parfait, on plonge la boule dans de l'eau, qui dissout le chlorure manganeux, et laisse du cobalt métallique extrêmement divisé. Cependant le chlorure manganeux n'est pas dissous d'une manière complète, il en reste encore des flocons bruns, qui augmentent lorsque la dissolution reste exposée pendant long-temps à l'air atmosphérique. Mais il suffit de quelques gouttes d'acide hydrochlorique pour dissoudre ces flocons. Comme ils restent plus long-temps en suspension dans l'eau que le cobalt métallique, on peut les décanter avec la dissolution de chlorure manganeux. On verse alors sur le cobalt de l'eau qu'on a rendue faiblement acide en y ajoutant quelques gouttes d'acide hydrochlorique très-étendu : cette eau dissout complétement les traces de manganèse qui pourraient rester encore, mais n'attaque point le cobalt ; on la décante promptement, et on lave de nouveau le métal avec de l'eau pure. On peut le réunir sur un filtre pesé, le sécher rapidement à une chaleur très-modérée, et le peser ensuite. Si l'on veut acquérir plus de certitude encore, on en pèse une portion, qu'on chauffe dans du gaz hydrogène, ainsi qu'il a été dit p. 267. Prenant alors la dissolution du chlorure manganeux, on en précipite du carbonate manganeux par le carbonate potassique, comme il a été prescrit précédemment, p. 260.

Manière de séparer l'oxide cobaltique de l'alumine. — L'oxide cobaltique peut être séparé de l'alumine par la dissolution de potasse pure, qui le précipite, en laissant la terre dissoute.

Manière de séparer l'oxide cobaltique de la magnésie. — Voici quelle est la meilleure manière de séparer l'oxide cobaltique de la magnésie. A la dissolution des deux oxides, on ajoute assez de chlorure ammonique pour que l'ammoniaque qu'on y verse ensuite ne précipite ni l'un ni l'autre. Cette addition n'est point nécessaire quand la liqueur est acide. On verse alors du sulfhydrate ammonique dans la liqueur. Le sulfure cobaltique qui se précipite est recueilli sur un filtre, et lavé avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfhydrate ammonique. Pour déterminer la quantité de cobalt qu'il contient, on le traite comme je l'ai dit précédemment. Quant à la liqueur séparée du sulfure cobaltique par la filtration, on détruit par un acide l'excès de sulfhydrate ammonique qui s'y trouve, et on détermine ensuite la quantité de magnésie qu'elle tient en dissolution.

Manière de séparer l'oxide cobaltique de la chaux. — On sépare l'oxide cobaltique de la chaux par l'oxalate ammonique. A la dissolution des deux oxides, on ajoute assez de chlorure ammonique pour que l'ammoniaque qu'on y verse ensuite ne précipite pas d'oxide cobaltique ; on peut se dispenser de cette addition quand la liqueur est acide. On précipite alors la chaux par l'oxalate ammonique, et après avoir filtré la liqueur, on en précipite à son tour l'oxide cobaltique par les moyens qui ont été indiqués plus haut. Mais il est nécessaire de filtrer très-rapidement l'oxalate calcique, et d'éviter autant que possible le contact de l'air, afin que l'oxide cobaltique n'absorbe point d'oxigène dans la liqueur ammoniacale.

Comme l'oxalate cobaltique exige une grande quantité d'ammoniaque pour se dissoudre, on ne saurait guère recommander cette méthode, quoique ce soit celle qu'on emploie ordinairement. On obtient un meilleur résultat en procédant comme il suit. A la dissolution ammoniacale des deux substances, on ajoute du sulfhydrate ammonique, qui précipite l'oxide cobaltique à l'état de sulfure cobaltique. On filtre rapidement, et, pendant la filtration, on évite autant que possible le contact de l'air atmosphérique, afin que l'oxide cobaltique ne se mêle point avec du carbonate calcique, ensuite on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité de sulfhydrate ammonique. Prenant alors la liqueur séparée du sulfure cobaltique par la filtration, on détruit l'excès de sulfhydrate ammonique en y versant de l'acide hydrochlorique, puis on en précipite la chaux. Il est bon d'employer une bouteille susceptible d'être bien bouchée, pour laisser au sulfure cobaltique le temps de bien se déposer, et de ne filtrer qu'après, afin que la chaux contenue dans la dissolution puisse traverser le filtre avant que l'air atmosphérique ait donné naissance à du carbonate calcique.

Manière de séparer l'oxide cobaltique de la strontiane. — Pour séparer l'oxide cobaltique de la strontiane, on emploie le même procédé que pour l'isoler de la chaux. On pourrait aussi opérer cette séparation au moyen de l'acide sulfurique.

Manière de séparer l'oxide cobaltique de la baryte. — C'est avec de l'acide sulfurique qu'on sépare l'oxide cobaltique de la baryte. Après avoir débarrassé la liqueur du sulfate barytique, par la filtration, on en précipite l'oxide cobaltique par de la potasse pure.

Manière de séparer l'oxide cobaltique des alcalis. — Pour séparer l'oxide cobaltique des alcalis fixes, on ajoute à la dissolution neutre ou ammoniacale du sulfhydrate ammonique, qui précipite du sulfure cobaltique. Prenant alors la liqueur filtrée, on y détruit d'abord l'excès de sulfhydrate ammonique par un acide, après quoi on détermine la quantité de l'alcali, par les moyens connus.

XVIII. NICKEL.

Détermination du nickel et de l'oxide niccolique. — La dissolution de potasse pure est, de même qu'à l'égard de l'oxide cobaltique, le meilleur réactif qu'on puisse employer pour

précipiter l'oxide niccolique de ses dissolutions. Elle y produit un volumineux précipité vert-pomme, qui le contient si bien tout entier, qu'on n'en peut plus découvrir la moindre trace dans la liqueur filtrée, lorsque la précipitation a été faite avec les précautions convenables, et principalement qu'on a chauffé le tout jusqu'à l'ébullition. Le précipité est difficile à laver : aussi ne doit-on se servir que d'eau chaude pour en opérer le lavage, après lequel on le sèche, on le calcine et on le pèse. La calcination le rend noir : il n'est alors composé que d'oxide niccolique pur, qui n'éprouve aucune altération dans son poids lorsqu'on le fait rougir et refroidir plusieurs fois de suite. Il n'y a donc point nécessité de réduire cet oxide par le gaz hydrogène, ce qui est indispensable à l'égard de l'oxide cobaltique.

On doit toujours se servir de potasse *pure* pour opérer la précipitation de l'oxide niccolique, attendu que le carbonate potassique ne le précipite pas d'une manière aussi complète, à beaucoup près.

La potasse pure précipite complètement, et même à froid, l'oxide niccolique, non-seulement de dissolutions qui contiennent du chlorure ammonique ou d'autres sels ammoniques, mais encore de dissolutions dans lesquelles il y a de l'ammoniaque libre. Cette manière de se comporter avec la potasse, distingue éminemment l'oxide niccolique de l'oxide cobaltique.

Le sulfhydrate ammonique ne précipite pas l'oxide niccolique aussi bien que l'oxide cobaltique de dissolutions neutres ou rendues ammoniacales, parce que le sulfure niccolique est un peu soluble dans un excès de ce réactif, avec lequel il forme une dissolution brune, qui, dans l'état de concentration, est tout-à-fait opaque. Lorsqu'on évapore cette dissolution, il s'en précipite bien, d'après *Berzélius* (*Schweigger's Jahrbuch*, Bd. XXXIII, S. 166), une partie du sulfure niccolique, mais une autre portion de celui-ci se convertit en oxide et reste dissoute.

La meilleure manière de précipiter l'oxide niccolique, à l'état de sulfure niccolique, de ses dissolutions neutres ou ammoniacales, est celle-ci. On met la liqueur étendue de beaucoup d'eau dans un verre à patte, et l'on y verse du sulfhydrate ammonique, dont on évite d'ajouter un très-grand excès. Alors on couvre le verre avec du papier gris, et on le laisse en repos pendant quelque temps, dans un endroit très-médiocrement échauffé. L'excès de sulfhydrate ammonique est détruit lentement par l'oxigène et par l'acide carbonique de l'air atmosphérique, tandis que le sulfure niccolique précipité ne s'oxide point. Lorsque la liqueur qui surnage le précipité n'est plus colorée en brunâtre, on réunit le sulfure niccolique sur un filtre, et on le lave rapidement avec de l'eau à laquelle on a ajouté très-peu de sulfhydrate ammonique. En agissant avec la circonspection convenable, on réussit parfaitement à obtenir, exempte de nickel, la liqueur séparée du sulfure niccolique par la filtration.

On fait ensuite digérer doucement le sulfure et le filtre avec de l'acide nitrique ou de l'eau régale, dans un verre à patte, jusqu'à ce que le soufre mis à nu soit de couleur jaune. La digestion ne doit pas durer trop long-temps, sans quoi l'action de l'acide sur le papier du filtre produirait une matière organique soluble, qui pourrait s'opposer à ce que la précipitation de l'oxide niccolique fût complète. On filtre alors la dissolution, on lave le résidu de soufre, et on verse de la dissolution de potasse dans la liqueur, pour précipiter l'oxide niccolique, dont on détermine le poids. Il ne faut pas se servir d'acide hydrochlorique, en place d'acide nitrique ou d'eau régale, parce qu'il ne décompose pas complètement le sulfure niccolique.

On peut aussi faire rougir au contact de l'air le sulfure niccolique précipité, ainsi que le filtre, dissoudre le résidu dans un acide, et précipiter l'oxide niccolique de la liqueur par une dissolution de potasse, de la même manière qu'on peut traiter le précipité de sulfure cobaltique (p. 266).

On ne réussit jamais, ou du moins on ne parvient que très-rarement à décomposer complètement par un acide faible l'excès de sulfhydrate ammonique qui a été ajouté à la dissolution niccolique, sans décomposer en même temps un peu du sulfure niccolique qui s'est précipité. Dès qu'on a mis le moindre excès de cet acide, la liqueur séparée du sulfure par la filtration contient de suite de l'oxide niccolique dissous.

Détermination du suroxide de nickel. — Le suroxide de nickel se convertit en oxide niccolique par la calcination. Il peut aussi, quand on le chauffe dans de l'acide hydrochlorique, s'y dissoudre avec dégagement de chlore, et la dissolution de potasse ajoutée ensuite à cette liqueur en précipite de l'oxide niccolique.

Manière de séparer l'oxide niccolique de l'oxide cobaltique. — Il est difficile de séparer l'oxide niccolique de l'oxide cobaltique. Aussi les chimistes les plus célèbres ont-ils proposé, pour y parvenir, des méthodes qui sont plus ou moins efficaces. Il ne saurait être question ici des moyens à employer pour obtenir de l'oxide niccolique qui soit exempt d'oxide cobaltique sans qu'on s'attache à mettre en évidence la totalité de celui qui peut exister, je dois me borner à dire quels sont ceux qui conviennent le mieux pour opérer la séparation quantitative de deux oxides.

La meilleure méthode est celle de *Phillips*, dont *Berzélius* (*Schweigger's Jahrbuch*, Bd. XXXII, S. 171) se sert. Elle consiste à dissoudre les deux oxides dans un acide, et à sursaturer la dissolution avec de l'ammoniaque. S'il se précipite par là un peu d'oxide cobaltique, le sel ammonique qui s'est formé n'était point en assez grande quantité ; il faut donc rendre de nouveau la liqueur acide, et la sursaturer

une seconde fois avec de l'ammoniaque. On peut aussi ajouter de suite à la dissolution une quantité suffisante de chlorure ammonique, puis la sursaturer avec de l'ammoniaque, après quoi il ne se fera plus de précipité. La dissolution est alors d'un bleu céleste, même lorsque l'oxide cobaltique s'y trouve en plus grande proportion que l'oxide niccolique. On l'étend de beaucoup d'eau. Plus l'oxide cobaltique est abondant, et plus on doit y ajouter d'eau, cependant il faut avoir eu soin de faire préalablement bouillir cette dernière assez longtemps, afin de lui enlever tout l'air atmosphérique qu'elle pouvait contenir.

La dissolution étendue est versée, chaude encore, dans un flacon susceptible d'être bouché, puis on y ajoute de la dissolution de potasse pure, et on bouche le vase. La potasse ne précipite que de l'oxide niccolique de la liqueur ammoniacale, l'oxide cobaltique reste dissous tout entier. Lorsque la dissolution de potasse a totalement dépouillé la liqueur de sa couleur bleue, et lui en a fait prendre une rouge claire ou foncée, qui est due à l'oxide cobaltique dissous, on peut présumer qu'il a été mis assez d'alcali.

Dès que l'oxide niccolique s'est entièrement déposé, on verse le liquide clair qui le surnage sur un filtre, puis on le fait tomber lui-même sur ce filtre, et on le lave avec de l'eau chaude. La dilution de la dissolution des deux oxides avec de l'eau purgée d'air est nécessaire parce que l'oxide cobaltique se convertit souvent, dans une liqueur ammoniacale, en suroxide de cobalt, qui se précipite sous la forme d'une poudre noire, et se mêle avec l'oxide niccolique. Plus la dissolution est étendue, et moins l'oxide cobaltique a de facilité pour absorber de l'oxigène.

La quantité de potasse qu'on est obligé d'employer pour opérer la précipitation de l'oxide niccolique dans ce cas, est souvent très-considérable, parce qu'il y a beaucoup d'ammoniaque dans la liqueur. C'est pourquoi, lorsqu'on n'obtient pas de précipité après avoir ajouté de la potasse à la liqueur ammoniacale, il faut continuer à verser du réactif, et ne pas trop s'empresser de conclure qu'il n'y a point d'oxide niccolique dans la dissolution. Plus il y a de sulfhydrate ammonique dans la liqueur, et plus il faut de potasse pour la précipitation de l'oxide niccolique, mieux on l'obtient exempt d'oxide cobaltique. La meilleure manière de dégager l'oxide cobaltique de la liqueur séparée de l'oxide niccolique par la filtration, consiste à le précipiter par le moyen du sulfhydrate ammonique, et à traiter le sulfure cobaltique comme il a été dit p. 263.

Manière de séparer l'oxide niccolique de l'oxide zincique. — On ne peut séparer l'oxide niccolique de l'oxide zincique qu'à l'aide du procédé qui sert pour dégager ce dernier de l'oxide cobaltique. Il est donc bien plus facile de séparer l'oxide niccolique de l'oxide cobaltique, que de l'oxide zincique. Veut-on les isoler l'un de l'autre, dans une liqueur, en ajoutant une dissolution de potasse pure, pour dissoudre l'oxide zincique, la séparation ne peut pas être opérée complètement de cette manière, parce que le plus grand excès possible de potasse ne dissoudrait pas la totalité de l'oxide zincique, même en faisant bouillir le tout ensemble. L'oxide zincique se dissout bien dans la potasse, mais il y en a une très-grande partie qui se précipite avec l'oxide niccolique. La même chose arrive aussi quand les deux oxides ont été dissous dans de l'ammoniaque : dans ce cas également, après l'addition d'une dissolution de potasse, il y a bien de l'oxide zincique dissous, mais l'oxide niccolique précipité en retient encore beaucoup.

On est donc obligé de convertir les oxides en chlorures métalliques, et de séparer le chlorure zincique du chlorure niccolique par la distillation : c'est ce qui s'exécute précisément de même que la séparation du chlorure zincique d'avec le chlorure manganeux ou le chlorure cobaltique, qui a été décrite p. 266 et 260.

Si le nickel et le zinc sont à l'état métallique dans la substance qu'on veut examiner, ce qui est le cas, par exemple, de plusieurs alliages dont on se sert depuis peu pour remplacer l'argent, le zinc ne peut point être séparé du nickel ou d'autres métaux en faisant passer du gaz chlore sec sur la combinaison, tandis qu'on la chauffe. La conversion en chlorures métalliques s'effectue bien avec une grande facilité sous l'influence de la chaleur rouge, mais on ne parvient point à enlever par la distillation la totalité du chlorure zincique anhydre qui s'est formé. Il paraît que le chlorure zincique a besoin de contenir de l'eau, pour qu'on puisse le séparer aisément d'autres chlorures métalliques par la distillation. Il faut donc, quand on veut analyser un alliage de zinc et de nickel, le dissoudre dans de l'acide nitrique, et précipiter les oxides de la dissolution bouillante par le moyen du carbonate potassique. Les carbonates zincique et niccolique ainsi obtenus sont ensuite convertis en chlorures métalliques, après quoi on sépare le chlorure zincique du chlorure niccolique par la distillation.

S'il existe d'autres métaux encore dans la combinaison, on emploie d'autres moyens pour les isoler. S'il y a du cuivre, par exemple, on se sert d'une méthode que je décrirai plus tard en traitant de ce métal.

Il faut toujours se rappeler, dans les cas de ce genre, que le carbonate potassique ne précipite pas complètement l'oxide niccolique.

Manière de séparer l'oxide niccolique de l'oxide ferrique. — On sépare l'oxide ferrique de l'oxide niccolique par un procédé semblable à celui qu'on emploie quand on veut l'isoler de l'oxide cobaltique. Si la dissolution des deux oxides contient une suffisante quantité de chlo-

cure ammonique ou d'autres sels ammoniques, on y verse de l'ammoniaque, qui précipite l'oxide ferrique, puis on filtre rapidement et on lave le précipité. La dissolution de potasse sert ensuite à précipiter l'oxide niccolique de la liqueur filtrée.

On obtient un meilleur résultat, en séparant l'oxide ferrique de l'oxide niccolique, à l'aide d'un succinate alcalin, comme on dissocie le même oxide d'avec les oxides manganeux et cobaltique (p. 258 et 260).

Cependant la meilleure méthode d'isoler l'oxide ferrique de l'oxide niccolique est celle de *Fuchs*, dans laquelle on emploie le carbonate calcique, ou mieux le carbonate barytique, qui est plus facile à séparer de l'oxide niccolique non précipité que le carbonate calcaire. Quand on a recours à cette méthode on observe les précautions qui ont été indiquées p. 257, à propos de la séparation de l'oxide manganeux d'avec l'oxide ferrique.

Manière de séparer l'oxide niccolique de l'oxide ferreux. — Lorsqu'on a de l'oxide ferreux et de l'oxide niccolique à séparer l'un de l'autre, on commence par convertir le premier en oxide ferrique, et pour cela on fait chauffer la combinaison avec de l'acide nitrique.

Manière de séparer l'oxide niccolique de l'oxide manganeux. Il est très-difficile de séparer l'oxide manganeux de l'oxide niccolique; mais on peut suivre pour cela la même méthode que celle à laquelle on a recours quand il s'agit de séparer l'oxide manganeux de l'oxide cobaltique (p. 260).

Manière de séparer l'oxide niccolique de l'alumine et de la glucine. — On sépare ces terres de l'oxide niccolique par le moyen de la dissolution de potasse pure, en suivant à peu près le même procédé que celui qu'on emploie pour les séparer de l'oxide cobaltique.

Manière de séparer l'oxide niccolique de la magnésie. — Comme il est fort difficile de précipiter complétement l'oxide niccolique à l'état de sulfure de nickel, par le moyen du sulfhydrate ammonique, la séparation de cet oxide et de la magnésie offre d'assez grandes difficultés. La meilleure manière de l'accomplir est encore la suivante. A la dissolution des deux oxides on ajoute assez de chlorure ammonique pour que l'ammoniaque qu'on y verse ensuite ne produise pas de précipité, puis on précipite l'oxide niccolique, à l'état de sulfure de nickel, par le sulfhydrate ammonique. Si la dissolution des deux oxides est acide, il n'y a pas nécessité d'y ajouter de chlorure ammonique. On évite, autant que possible, de mettre un grand excès de sulfhydrate ammonique, et on laisse le tout tranquille, au contact de l'air, dans un lieu médiocrement échauffé, jusqu'à ce que le sulfure de nickel se soit déposé d'une manière complète. Ensuite on filtre et on lave le précipité avec de l'eau à laquelle on a ajouté une très-petite quantité de sulfhydrate ammonique. Le sulfure de nickel ainsi obtenu est traité comme il a été dit précédemment. La liqueur qu'on en a séparée par la filtration est rendue acide par le moyen d'un acide qu'on y verse, et chauffée; après quoi, on la filtre de nouveau, et on en sépare la magnésie.

On ne parvient pas à séparer la magnésie de l'oxide niccolique, lorsque tous deux sont contenus dans une liqueur ammoniacale, en ajoutant à celle-ci du phosphate sodique, qui précipite la magnésie, car le phosphate ammonico-magnésique obtenu de cette manière, contient encore de l'oxide niccolique, qu'on ne peut lui enlever par nul excès quelconque d'ammoniaque, et qui le colore en verdâtre.

Manière de séparer l'oxide niccolique de la chaux. — On s'y prend de la manière suivante pour séparer l'oxide niccolique de la chaux : On rend ammoniacale la dissolution étendue des deux oxides, puis on précipite la chaux par l'oxalate ammonique, et on filtre rapidement. La dissolution de potasse pure, versée ensuite dans la liqueur filtrée, en précipite l'oxide niccolique.

Manière de séparer l'oxide niccolique de la strontiane et de la baryte. — Pour séparer l'oxide niccolique de la strontiane et de la baryte, on emploie l'acide sulfurique, qui précipite les deux terres, après quoi on précipite l'oxide niccolique de la liqueur filtrée, par le moyen de la dissolution de potasse.

Manière de séparer l'oxide niccolique des alcalis. — On sépare l'oxide niccolique des alcalis fixes par le même procédé qui sert à l'isoler de la magnésie, c'est-à-dire qu'au moyen du sulfhydrate ammonique, employé avec les précautions convenables, on le précipite à l'état de sulfure de nickel.

Dans quelques combinaisons sèches on peut séparer l'oxide niccolique des alcalis, en réduisant l'oxide niccolique par un courant de gaz hydrogène, et en traitant le résidu par l'eau, qui dissout les alcalis ou les sels alcalins sans toucher au métal.

XIX. CADMIUM.

Détermination du cadmium et de l'oxide cadmique. — Le carbonate potassique est le meilleur réactif pour précipiter l'oxide cadmique de ses dissolutions. On obtient, par son moyen, un précipité blanc, qu'on fait rougir, après l'avoir séché. Pendant la calcination, il se dégage de l'acide carbonique et de l'eau, et l'oxide reste sous la forme d'une poudre brune. Comme cet oxide est réduit par le charbon, et qu'ensuite il se volatilise avec beaucoup de facilité, il faut nettoyer autant que possible le filtre de celui qui peut y adhérer, et le brûler ensuite à part afin de le réduire en cendre.

Le carbonate ammoniacal ne précipite pas aussi complétement l'oxide cadmique, que le fait le carbonate potassique.

*Manière de séparer l'oxide cadmique des oxi-

des du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse, des terres et des alcalis. — Pour séparer l'oxide cadmique des oxides dont il a été question jusqu'à présent, il suffit d'acidifier la dissolution en y ajoutant un acide, par exemple, de l'acide hydrochlorique, de l'étendre ensuite d'une grande quantité d'eau, et de faire passer lentement un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur étendue, jusqu'à ce que celle-ci en soit saturée d'une manière complète, et qu'elle en exhale encore fortement l'odeur, après quoi on arrête le courant gazeux. Il se précipite ainsi du sulfure de cadmium, qui est insoluble dans une dissolution acide étendue, tandis que les oxides du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse ne sont point précipités par le gaz sulfide hydrique des dissolutions acides, même lorsque celles-ci sont étendues.

Veut-on, par ce procédé, séparer l'un de l'autre l'oxide zincique et l'oxide cadmique, il faut ajouter à la dissolution plus d'acide qu'il n'est nécessaire d'en mettre lorsqu'on se propose d'isoler ce dernier des oxides du nickel, du cobalt, du fer et du manganèse.

Le gaz sulfide hydrique ne produit non plus aucun changement dans les dissolutions des terres et des alcalis, de sorte qu'il fournit un excellent moyen pour séparer aisément l'oxide cadmique de ces substances.

Le sulfure de cadmium qui s'est produit varie, quant à la couleur, suivant que la dissolution de laquelle il a été précipité par le gaz sulfide hydrique, était plus ou moins étendue, il est tantôt orangé et tantôt jaune. On peut le réunir sur un filtre pesé, et le laver avec de l'eau pure. Ensuite, on le fait sécher avec ménagement, à une chaleur extrêmement douce, jusqu'à ce qu'après plusieurs pesées successives on s'aperçoive qu'il ne diminue plus de poids. D'après son poids, on calcule ensuite la quantité de l'oxide cadmique ou du cadmium, suivant que la substance dont on a fait l'analyse contenait l'un ou l'autre.

Cependant, pour opérer de cette manière, il faut être bien persuadé qu'il ne s'est point précipité de soufre excédant, avec le sulfure de cadmium, parce que, si ce phénomène avait lieu, le poids du sulfure se trouverait plus ou moins augmenté. Du soufre peut se trouver mêlé avec le sulfure de cadmium lorsqu'après la précipitation par le gaz sulfide hydrique, la dissolution reste fort long-temps en contact avec l'air atmosphérique, car, en pareil cas, le sulfide hydrique dissous dans l'eau dépose du soufre. Mais le même effet a lieu encore lorsque la liqueur acide de laquelle on doit précipiter le sulfure de cadmium, contient de l'oxide ferrique, ce dernier est réduit par le gaz sulfide hydrique à l'état d'oxide ferreux, qui reste dissous, et du soufre, mis à nu, se précipite avec le sulfure de cadmium.

Il est donc toujours plus prudent de dissoudre le sulfure de cadmium qui s'est précipité, et de verser ensuite du carbonate potassique dans la dissolution, pour en précipiter de l'oxide cadmique. On retire de l'entonnoir le filtre encore humide, avec le sulfure, on le met dans un verre, on verse dessus de l'acide hydrochlorique concentré, et on laisse le tout digérer, à une douce chaleur, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus sentir la moindre odeur de gaz sulfide hydrique; alors on filtre la liqueur, et on précipite l'oxide cadmique.

Une fois qu'on a dégagé ainsi l'oxide cadmique des autres substances, on sépare celles-ci de la liqueur qui a été débarrassée du sulfure par la filtration, mais auparavant il faut chauffer cette liqueur d'une manière très-modérée, et jusqu'à ce qu'elle n'ait plus l'odeur du gaz sulfide hydrique. S'il existait de l'oxide ferrique, celui-ci, comme je l'ai déjà dit, a été converti en oxide ferreux, c'est pourquoi il faut, par l'acide nitrique ou par le chlore gazeux, le faire repasser à l'état d'oxide ferrique.

On peut aussi, par le sulfhydrate ammonique, précipiter complètement l'oxide cadmique de la dissolution neutre ou ammoniacale; mais alors il est nécessaire de traiter le précipité qui s'est formé par l'acide hydrochlorique, et de précipiter ensuite l'oxide cadmique de la dissolution, à l'aide du carbonate potassique.

41. PLOMB.

Détermination du plomb et de l'oxide plombique. — L'oxalate ammonique est le meilleur réactif pour précipiter l'oxide plombique de ses dissolutions. Il faut alors, comme pour la précipitation de la chaux, que la dissolution soit ou neutre ou faiblement ammoniacale. Après avoir lavé et séché l'oxalate plombique, on le fait rougir dans un petit creuset de platine taré et non couvert : il se convertit par là en oxide plombique, dont on détermine le poids, qui sert à calculer la quantité du plomb, lorsque celui-ci existait à l'état métallique dans la combinaison.

Si, comme on a coutume de le faire pour d'autres précipités, on brûlait le filtre sur lequel a été réuni l'oxalate plombique, le charbon du papier pourrait réduire un peu d'oxide plombique. C'est pourquoi il faut détacher, autant que possible, l'oxide plombique du filtre, et brûler celui-ci à part, pour le réduire en cendre, avant de peser, on ajoute cette cendre au précipité calciné. Le mieux est de brûler le filtre dans le creuset de platine, avant d'y faire rougir l'oxide.

Il faut observer aussi la même précaution lorsqu'on a d'autres précipités de plomb, le sulfate plombique excepté, à calciner : l'opération doit toujours être faite, quand la chose est praticable, dans de petits creusets en porcelaine très-minces, sur la lampe à esprit de vin à double courant d'air.

On peut aussi précipiter l'oxide plombique par le moyen du carbonate ammoniacal, mais alors il est nécessaire de chauffer la liqueur. Si

le carbonate ammoniaque qu'on emploie contient beaucoup de bicarbonate, il est bon d'y ajouter un peu d'ammoniaque pure, parce que, sans cette précaution, l'oxide plombique ne se précipiterait pas complètement, et qu'il en resterait dans la dissolution des traces, qui cependant seraient extrêmement faibles. Le carbonate plombique obtenu de cette manière est rougi dans un creuset de porcelaine, comme l'oxalate plombique, ce qui lui enlève son acide carbonique et le convertit en oxide plombique, dont on détermine le poids.

Veut-on déterminer l'oxide plombique comme sulfate, il est nécessaire, après avoir ajouté de l'acide sulfurique à la dissolution, de l'évaporer jusqu'à siccité, et de chauffer le résidu dans un creuset de platine jusqu'à ce que l'acide sulfurique excédant soit dissipé. On pèse ensuite le sulfate plombique. La calcination peut avoir lieu dans un creuset de platine si l'oxide plombique ne contenait point de substances organiques.

Le plomb métallique est dissous dans ses combinaisons par l'acide nitrique. La dissolution contient de l'oxide plombique, dont il est aisé de déterminer la quantité, et cette quantité une fois connue, sert à calculer celle du plomb contenu dans cet oxide.

Détermination des suroxides de plomb. — Les suroxides de plomb peuvent être convertis en oxide plombique par la calcination. S'ils se trouvaient contenus dans des substances qu'on ne doive pas calciner, on peut les convertir en chlorure plombique, en faisant chauffer pendant long-temps ces dernières avec de l'acide hydrochlorique; il se dégage alors du chlore gazeux. Le chlorure plombique peut être ensuite dissous à l'aide d'une grande quantité d'eau, quand les circonstances permettent de recourir à ce moyen pour séparer le plomb d'autres substances.

Manière de séparer l'oxide plombique de l'oxide cadmique. — La meilleure manière de séparer les oxides plombique et cadmique l'un de l'autre, consiste à verser de l'acide sulfurique dans la dissolution de ces deux oxides, à évaporer ensuite la liqueur jusqu'à siccité, et à chauffer le résidu avec ménagement jusqu'à ce que l'acide sulfurique qu'on a mis en excès soit dissipé. La masse sèche est alors traitée par de l'eau, qui dissout le sulfate cadmique, tandis que le sulfate plombique reste. On lave ce dernier avec très-peu d'eau, parce qu'il n'est pas absolument insoluble, puis on le fait sécher et rougir, avant de le calciner on brûle le filtre sur le couvercle du creuset de platine. Du carbonate potassique, versé dans la dissolution du sulfate cadmique, en précipite de l'oxide cadmique.

Cette méthode ne peut pas donner un résultat d'une exactitude bien rigoureuse, parce que le sulfate plombique n'est point absolument insoluble dans l'eau.

Pour opérer mieux la séparation de l'oxide plombique d'avec l'oxide cadmique on pourrait avoir recours à une dissolution de potasse pure que l'on ajouterait en excès à celle des deux oxides, et l'on ferait ensuite chauffer le mélange. Lorsqu'on suit cette méthode, l'oxide cadmique se précipite, tandis que l'oxide plombique reste dissous, et ne peut être précipité qu'en saturant la liqueur avec de l'acide acétique et en y ajoutant ensuite une dissolution d'oxalate ammonique ou potassique.

On peut séparer très-exactement et avec beaucoup de facilité l'oxide plombique de la plupart des oxides, en traitant les composés plombifères par de l'acide hydrochlorique pour convertir les oxides en chlorures. On dissocie alors, au moyen de l'alcool, le chlorure plombique d'avec les autres chlorures métalliques, qui sont presque tous solubles dans ce véhicule. On évapore l'alcool de la dissolution, on dissout ensuite les sels dans l'eau, et on précipite les oxides de la liqueur. Dans un grand nombre de cas cette précipitation ne peut s'opérer au moyen des réactifs ordinaires, parce que la réaction de l'alcool sur les chlorures métalliques a développé des composés organiques qui s'opposent à ce que les alcalis précipitent complètement les oxides métalliques dont il s'agit. Le gaz sulfide hydrique, ou le sulfhydrate ammonique les sépare au contraire d'une manière complète à l'état de sulfures métalliques.

Manière de séparer l'oxide plombique des oxides de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse, des terres et des alcalis. — Comme l'oxide plombique est précipité par un courant de gaz sulfide hydrique d'une dissolution étendue et rendue acide, cette méthode est la meilleure de celles auxquelles on peut avoir recours pour le séparer des substances dont il a été question jusqu'à présent, puisque ces dernières, à l'exception de l'oxide cadmique, ne sont point précipitées de leurs dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique. Ce qui convient le mieux, en pareil cas, si la dissolution des oxides est neutre, c'est de l'acidifier par le moyen de l'acide nitrique, et non en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, parce que ce dernier pourrait produire un précipité dans des dissolutions plombiques qui ne seraient pas très-étendues d'eau. On étend d'eau la dissolution rendue acide, et on la fait traverser lentement par un courant de gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce qu'elle en soit parfaitement saturée.

Dans les premiers momens, lorsqu'il ne passe encore que quelques bulles peu nombreuses de gaz à travers la liqueur, le précipité qui se forme paraît souvent d'un rouge brun, mais il devient complètement noir dès que le gaz sulfide hydrique arrive en plus grande quantité. Ce cas a lieu surtout quand la liqueur contient de l'acide hydrochlorique, ou quand on précipite une dissolution de chlorure plombique par le gaz sulfide hydrique.

On pourrait recueillir sur un filtre pesé le sulfure de plomb qui s'est précipité, le laver

avec de l'eau pure, et ensuite le faire sécher soigneusement à une très-douce chaleur, jusqu'à ce qu'après plusieurs pesées successives on s'aperçoit qu'il ne diminue plus de poids, alors, d'après son poids, on calculerait la quantité de l'oxide plombique. Cependant, lorsqu'il s'est précipité du soufre en même temps que le sulfure de plomb, ce qui arrive toujours par exemple quand la dissolution contient aussi de l'oxide ferrique, il est bon de convertir en sulfate plombique le sulfure de plomb que l'on a obtenu.

Pour y parvenir, on sèche assez bien le précipité, et on le met dans un verre ou dans une grande capsule de platine, avec le filtre, qui doit être aussi petit que possible, puis on verse dessus, peu à peu et avec beaucoup de circonspection, de l'acide nitrique concentré et fumant, qu'on doit ajouter en très petites quantités à la fois, afin d'éviter une action trop violente, qui pourrait donner lieu à une projection de la masse. Il faut avoir soin aussi de couvrir le verre ou la capsule avec une plaque de verre. De cette manière, le sulfure de plomb se convertit complètement en sulfate plombique. Lorsqu'on n'emploie pas de l'acide nitrique fumant, il se sépare du soufre, qu'on a de la peine à oxider complètement, même par une digestion prolongée. Après que l'acide nitrique a épuisé son action sur le sulfure de plomb, on chauffe modérément le sulfate plombique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides, puis on le fait rougir, ce qui détruit la matière organique provenant du filtre, laquelle brûle ensuite à l'air sans réduire de sulfate plombique. Après la calcination, on pèse ce dernier.

Le sulfure de plomb peut aussi être traité par de l'acide hydrochlorique concentré, qui donne lieu à un dégagement de gaz sulfide hydrique. On ajoute ensuite de l'acide nitrique, et on évapore le tout jusqu'à siccité; le filtre s'oxide complètement de cette manière. On met alors la masse sèche dans un creuset de porcelaine, on verse dessus de l'acide sulfurique avec ménagement, et on chauffe jusqu'à ce que l'acide sulfurique qu'on a pu mettre en excès soit dissipé, puis on pèse le sulfate plombique qui s'est produit. Il n'est point à conseiller de déterminer comme tel le chlorure plombique qu'on obtient du sulfure de plomb.

Quant à la liqueur séparée du sulfure de plomb par la filtration, on commence par la faire chauffer jusqu'à ce que l'odeur du gaz sulfide hydrique ait disparu, et l'on en sépare ensuite les autres substances. Si de l'oxide ferrique se trouvait primitivement mêlé avec l'oxide plombique, le gaz sulfide hydrique l'a converti en oxide ferreux, c'est pourquoi il faut traiter la liqueur par l'acide nitrique ou par le chlore gazeux.

Cette méthode de séparer l'oxide plombique, par le gaz sulfide hydrique, d'oxides qui ne sont pas précipités par ce dernier de leurs dissolutions acides, mérite la préférence sur toutes les autres auxquelles on pourrait avoir recours, par exemple, sur celle de précipiter l'oxide plombique par l'acide sulfurique lorsque l'autre base qui se trouve combinée avec lui forme avec l'acide sulfurique un sel soluble.

On peut, au moyen du sulfhydrate ammonique, précipiter complètement l'oxide plombique, à l'état de sulfure de plomb, de dissolutions neutres ou ammoniacales, surtout lorsqu'on veut le séparer des alcalis ou de quelques terres; mais, quand on a choisi cette méthode, il faut ensuite convertir le sulfure en sulfate plombique.

Si le sulfhydrate ammonique contient un excès de soufre, le précipité de sulfure plombique qui se produit est rouge brun, mais il devient noir après quelque temps.

XLI. BISMUTH.

Détermination du bismuth et de l'oxide bismuthique. — Le meilleur réactif pour précipiter l'oxide bismuthique de sa dissolution, est le carbonate ammoniacal, qui, mis en excès dans la liqueur, précipite complètement l'oxide bismuthique. Peu importe alors que la dissolution qui contient le bismuth soit claire, étendue, acide, ou qu'elle soit devenue laiteuse par de l'eau dont on l'a étendue. Dans les premiers moments, le carbonate ammoniacal dissout une très-grande quantité d'oxide bismuthique, mais, après que le tout est resté en repos pendant quelques heures, dans un endroit chaud, l'oxide bismuthique s'est séparé en totalité, et la liqueur filtrée n'en tient plus en dissolution que des traces impondérables.

Le précipité se laisse très-bien laver. Quand il est sec, on le fait rougir dans un creuset de porcelaine, ce qui lui enlève sa couleur blanche et le rend jaune; lorsque la chaleur de la lampe à l'esprit-de-vin n'est pas trop forte, il n'entre point en fusion. On nettoie autant que possible le filtre du précipité qui y adhère, et on le brûle à part, pour le réduire en cendre.

Le carbonate potassique précipite l'oxide bismuthique aussi complètement que le carbonate ammoniacal. Cependant le précipité contient toujours des traces de potasse, avec quelque soin qu'on l'ait lavé. Mais le carbonate sodique ne précipite pas l'oxide bismuthique aussi complètement que le carbonate ammoniacal et le carbonate potassique.

Lorsqu'on a de l'oxide bismuthique à précipiter quantitativement par le carbonate ammoniacal, il est absolument nécessaire que la dissolution soit tout-à-fait exempte d'acide hydrochlorique. Si elle ne l'est pas, l'oxide bismuthique se précipite bien d'une manière complète, mais le précipité contient alors du chlorure bismuthique, dont on ne peut obtenir la décomposition complète par aucun excès quelconque du réactif, lors même qu'on s'est servi de carbonate potassique. Quand on fait rougir ce précipité, après l'avoir séché, du chlorure bismuthi-

quess sublimé, et il reste de l'oxide bismuthique qui, cependant, retient encore du chlorure bismuthique.

C'est pourquoi, lorsqu'il s'agit d'analyses quantitatives, on ne doit dissoudre l'oxide bismuthique que dans de l'acide nitrique et non dans de l'eau régale. Si l'on veut déterminer quantitativement l'oxide bismuthique quand la dissolution contient de l'acide hydrochlorique, il faut le précipiter à l'état de sulfure de bismuth. Il suffit pour cela d'ajouter à la dissolution du sulfhydrate ammonique et un peu d'ammoniaque : il se précipite du sulfure de bismuth, qu'on lave bien, qu'on retire encore humide de l'entonnoir avec le filtre, et sur lequel on verse de l'acide nitrique. Le sulfure de bismuth est attaqué, même à froid, par cet acide. Cependant on fait digérer le tout à une chaleur modérée jusqu'à ce que le soufre mis à nu ait pris une couleur bien jaune, mais on ne prolonge pas trop la digestion. Ensuite on filtre la dissolution, on lave le soufre avec de l'eau qu'on a rendue acide en y ajoutant de l'acide nitrique, et on précipite l'oxide bismuthique par le carbonate ammoniacal.

Le bismuth métallique est dissous, dans ses combinaisons, par l'acide nitrique. La dissolution contient de l'oxide bismuthique dont on détermine la quantité, pour calculer d'après celle-ci le contenu en bismuth élémentaire.

Manière de séparer l'oxide bismuthique de l'oxide plombique. — Pour séparer l'oxide bismuthique de l'oxide plombique, on ajoute à la dissolution des deux oxides de l'acide sulfurique en excès, et l'on évapore la liqueur jusqu'à ce que l'excès de ce dernier commence à se volatiliser. Ensuite on ajoute de l'eau, qui dissout le sulfate bismuthique, et produit une liqueur parfaitement claire, si l'acide sulfurique prédomine encore en quantité suffisante. Le sulfate plombique reste sans se dissoudre. On le réunit sur un filtre, et on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu d'acide sulfurique, puis on le fait sécher et on le calcine. Quant à la liqueur filtrée, on en précipite l'oxide bismuthique par le moyen du carbonate ammoniacal.

Cette méthode ne donne point un résultat fort exact, parce que le sulfate plombique n'est pas absolument insoluble dans l'eau et dans les dissolutions acides ; cependant l'acide sulfurique en dissout beaucoup moins que ne font d'autres acides.

Suivant *Stromeyer*, cette méthode présente encore cela de désagréable, que si l'on n'opère pas rapidement, il se sépare du sulfate bismuthique en petits cristaux de la dissolution préalablement étendue.

Comme l'oxide bismuthique est précipité complétement par le carbonate ammoniacal, lorsqu'on met un excès de ce réactif dans sa dissolution, et qu'on laisse les deux corps en contact l'un avec l'autre pendant quelque temps, on ne peut point espérer de résultats exacts d'une méthode qui a été proposée (Annales de Chimie, t. XXXVI, p. 33) pour séparer l'oxide bismuthique de l'oxide plombique, et qui consiste à dissoudre le premier de ces oxides dans un excès de carbonate ammoniacal, pour en séparer, par la filtration, le carbonate plombique, qui reste sans se dissoudre.

A. Stromeyer (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XXVI, S. 553) a proposé une bonne méthode pour séparer le bismuth du plomb, ou les oxides de ces métaux l'un de l'autre. On dissout les métaux ou leurs oxides dans de l'acide nitrique, on ajoute un excès de dissolution de potasse ou de soude à la liqueur, qu'on échauffe alors et qu'on fait bouillir pendant quelque temps. L'oxide bismuthique se précipite d'abord sous la forme d'un hydrate blanc et exempt d'acide, mais il jaunit pendant l'ébullition en perdant par là son eau à la manière de l'hydrate cuivrique. L'oxide plombique dissous par l'alcali se sépare de la liqueur débarrassée de l'oxide bismuthique par la filtration, en la saturant avec de l'acide acétique et précipitant l'oxide plombique à l'état d'oxalate par la dissolution d'un oxalate alcalin.

La potasse pure ne précipitant pas non plus complétement le chlorure bismuthique, il faut, quand on se sert de cette méthode, que la dissolution nitrique des deux oxides soit exempte d'acide hydrochlorique.

La méthode de *Stromeyer* pour séparer l'oxide bismuthique de l'oxide plombique au moyen d'une dissolution de potasse ne réussit pas suivant *W. Frick*, parce que l'oxide bismuthique retient une quantité considérable d'oxide plombique qu'il est impossible de dissoudre par une nouvelle ébullition avec une lessive de potasse. L'acide sulfurique sépare mieux les deux oxides, en versant cet acide dans leur dissolution un peu étendue, et en filtrant sans délai le sulfate plombique obtenu.

La meilleure méthode de séparer le bismuth et le plomb alliés ensemble, consiste à conduire un courant de gaz chlore sur l'alliage échauffé : du chlorure bismuthique peut être distillé par ce moyen, au lieu que le chlorure plombique reste. Si l'on emploie une température trop élevée, il peut se volatiliser un peu de chlorure plombique, mais une température trop faible ne dégagerait pas la totalité du chlorure bismuthique. On dirige ce dernier dans de l'eau aiguisée de la quantité d'acide hydrochlorique requise pour que tout l'oxide reste dissous, et on le précipite de cette dissolution par un courant de gaz hydrogène sulfuré.

Manière de séparer l'oxide bismuthique de l'oxide cadmique. — On ne connaît point encore de méthode pour séparer l'oxide cadmique de l'oxide bismuthique.

A cet effet on pourrait se servir de l'ammoniaque qui dissout aisément l'oxide cadmique sans toucher à l'oxide bismuthique.

Manière de séparer l'oxide bismuthique des oxides du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et

du manganèse, des terres et des alcalis. — L'oxide bismuthique est séparé par le gaz sulfide hydrique de tous les oxides que ce réactif ne précipite point d'une dissolution acide. Cependant il faut avoir soin d'étendre avec de l'eau la dissolution de l'oxide bismuthique, quand on se propose d'en précipiter du sulfure de bismuth à l'aide du gaz sulfide hydrique. Mais comme la dilution avec de l'eau rend les dissolutions bismuthiques laiteuses, on doit commencer par ajouter de l'acide acétique à la liqueur, ce qui l'empêche de se troubler ensuite quand on y verse de l'eau. Cette addition faite, on dirige un courant de gaz sulfide hydrique à travers le liquide. Quant au sulfure de bismuth qui se précipite, on le décompose par les moyens qui ont été indiqués précédemment, après quoi on précipite l'oxide de la dissolution nitrique par le moyen du carbonate ammoniacal.

C'est par cette méthode qu'on sépare l'oxide bismuthique des oxides de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse, ainsi que des terres et des alcalis. Les substances qui se trouvent combinées avec lui sont ensuite dégagées de la liqueur qu'on a séparée du sulfure de bismuth par la filtration. Cependant lorsque ces substances ne sont pas précipitables par le carbonate ammoniacal, comme il arrive aux alcalis fixes, on n'a pas besoin d'employer le gaz sulfide hydrique afin d'opérer la séparation, et il suffit de recourir à une dissolution de carbonate ammoniacal, pour les dégager de l'oxide bismuthique.

XXIII. URANE.

Détermination de l'oxide uranique. — L'oxide uranique est totalement précipité de ses dissolutions par l'ammoniaque. Le précipité est jaune, indépendamment de l'oxide uranique, il contient encore de l'ammoniaque et de l'eau. Il ne faut pas le laver avec de l'eau pure, parce qu'il passe peu à peu avec elle à travers le filtre, et forme ainsi un lait jaunâtre. Cet inconvénient ne peut être évité qu'en se servant, pour exécuter le lavage, d'une dissolution étendue de chlorure ammonique; cependant on ne parvient même pas par là à le prévenir entièrement. Après le lavage, on fait sécher le précipité, et on le calcine. La calcination le convertit en oxide uraneux, tandis qu'il perd de l'eau, de l'ammoniaque et de l'oxygène. D'après le poids de l'oxide uraneux, on calcule la quantité de l'oxide uranique.

Lorsqu'une dissolution de laquelle on doit précipiter de l'oxide uranique, contient encore beaucoup d'une terre quelconque, l'ammoniaque, d'après les expériences d'*Arfvedson*, précipite, en même temps que l'oxide uranique, une grande quantité de cette terre, même quand celle-ci, comme la baryte ou la chaux, n'est point précipitée d'autres dissolutions par l'ammoniaque. Ainsi combiné avec une terre l'oxide uranique ne se convertit point en oxide uraneux par la calcination. Il faut alors, avant de soumettre le précipité à l'action du feu, le dissoudre dans de l'acide hydrochlorique, précipiter la dissolution par l'ammoniaque, laver le précipité avec une dissolution de chlorure ammonique, le faire sécher, puis le calciner, ce qui le convertit en oxide uraneux, que l'on pèse.

Détermination de l'oxide uraneux. — Lorsqu'une dissolution contient de l'oxide uraneux, l'ammoniaque y fait également naître un précipité en flocons bruns, légèrement pourprés, qui sont de l'hydrate uraneux. En séchant ce précipité, il arrive ordinairement, d'après *Arfvedson* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. I, S. 255), qu'une partie de l'hydrate s'oxide et devient jaune. Si on l'a précipité avec un grand excès d'ammoniaque ou si on le lave avec de l'eau chaude, il se convertit tout entier, pendant la dessiccation, en oxide uranique contenant de l'ammoniaque, mais que la calcination réduit à l'état d'oxide uraneux.

Cependant, il vaut mieux verser de l'acide nitrique dans une dissolution qui contient de l'oxide uraneux, afin de convertir ce dernier en oxide uranique, que l'on précipite ensuite par l'ammoniaque.

Manière de séparer les oxides d'urane des oxides de bismuth, de plomb et de cadmium. — On sépare les oxides d'urane des oxides de bismuth, de plomb et de cadmium en faisant passer, à travers la dissolution saturée, un courant de gaz sulfide hydrique, qui précipite les derniers oxides à l'état de sulfures métalliques. Les oxides d'urane, au contraire, restent dissous, après avoir filtré la liqueur, que l'on a préalablement débarrassée du gaz sulfide hydrique qu'elle tenait en dissolution, en la chauffant pendant longtemps, on les précipite par l'ammoniaque.

Manière de séparer les oxides d'urane des oxides de nickel, de cobalt et de zinc. — On éprouve les plus grandes difficultés à séparer les oxides d'urane de ceux des autres métaux dont il a été question jusqu'ici. Pour les dégager des oxides de nickel, de cobalt et de zinc, on procède de la manière suivante. Si la combinaison contient de l'oxide uraneux, on convertit celui-ci en oxide uranique, par le moyen de l'acide nitrique; puis on ajoute à la dissolution étendue du carbonate ammoniacal en excès, qui précipite l'oxide uranique. La dissolution doit être étendue, sans quoi il se précipite un sel double cristallisé, qui est du carbonate ammonico-uranique, et lorsqu'une fois ces cristaux se sont formés, il faut un grand excès de dissolution de carbonate ammoniacal pour les dissoudre. Il importe aussi que la liqueur ne contienne pas beaucoup de chlorure ammonique, sans quoi tout l'oxide cobaltique se dissout avec l'oxide uranique et les autres oxides. On fait bouillir la liqueur, et on prolonge l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de carbonate ammoniacal; de cette manière l'oxide uranique se précipite complètement. Les oxides cobaltique et niccolique restent dissous pour la plus grande partie, cependant il y en a une portion

qui se précipite avec l'oxide uranique et avec l'oxide zincique. On réunit le précipité sur un filtre, et on le lave avec une dissolution de chlorure ammonique, puis on le sèche et on le fait rougir. La calcination convertit l'oxide uranique en oxide uraneux, que l'on met digérer avec de l'acide hydrochlorique étendu, dans lequel il ne se dissout point après avoir été rougi. Après la digestion il reste de l'oxide uraneux pur : les oxides cobaltique, zincique et niccolique se sont dissous dans l'acide hydrochlorique, avec une petite quantité d'oxide uranique qui, étant combiné avec ces bases, n'a pu se convertir en oxide uraneux par la calcination. On emploie l'ammoniaque pour précipiter de cette dissolution la faible quantité d'oxide uranique, avec les autres oxides métalliques, on redissout le précipité dans de l'acide hydrochlorique, et on précipite encore une fois avec de l'ammoniaque : le précipité est lavé avec une dissolution de chlorure ammonique, séché ensuite et pesé. Quant aux autres oxides, on les détermine ainsi qu'il a été dit précédemment.

Manière de séparer les oxides d'urane de ceux du fer. — On sépare les oxides d'urane de ceux du fer par la méthode suivante. Si les oxides des deux métaux sont contenus dans une dissolution, on ajoute à celle-ci du carbonate ammoniacal en excès, qui dissout de l'oxide uranique, tandis que de l'oxide ferrique se précipite. Si l'urane et le fer existent à l'état d'oxides uraneux et ferreux, dans une dissolution, on les convertit en oxides uranique et ferrique en faisant chauffer la liqueur avec de l'acide nitrique.

Manière de séparer les oxides d'urane de l'oxide manganeux et de la magnésie. — Pour séparer les oxides d'urane de l'oxide manganeux et de la magnésie, on suit le même procédé que pour les séparer de l'oxide cobaltique. Le sulfhydrate ammonique ne convient pas pour dégager l'oxide uranique de la magnésie, parce que le sulfure d'urane n'est point absolument insoluble dans un excès de sulfhydrate ammonique.

Manière de séparer les oxides d'urane de l'alumine. L'alumine peut être séparée de l'oxide uranique par le même procédé que l'oxide ferrique.

Manière de séparer les oxides d'urane de la chaux et de la strontiane. — On sépare la chaux et la strontiane de l'oxide uranique par la méthode suivante. On verse de l'acide sulfurique dans la dissolution, et l'on y ajoute ensuite de l'alcool ; il se précipite alors du sulfate calcique et du sulfate strontianique, qu'on lave avec de l'alcool. Le sulfate uranique reste dissous dans l'alcool, quand on a mis une suffisante quantité de ce dernier ; après l'évaporation de l'alcool, on précipite l'oxide uranique par l'ammoniaque.

Manière de séparer les oxides d'urane de la baryte. — On sépare l'oxide uranique de la baryte par le moyen de l'acide sulfurique, qui précipite la terre.

Manière de séparer les oxides d'urane des alcalis. — Pour séparer l'oxide uranique des alcalis fixes, on emploie l'ammoniaque, que l'on verse en excès dans la dissolution ; le précipité qui résulte de là est lavé avec une dissolution de chlorure ammonique. Ensuite on sépare l'alcali fixe de la liqueur filtrée.

XLIII. CUIVRE.

Détermination du cuivre et de l'oxide cuivrique. — Le meilleur réactif pour précipiter l'oxide cuivrique de ses dissolutions, est la dissolution de potasse pure. La liqueur qui contient l'oxide cuivrique est mise dans une capsule en porcelaine, ou mieux en platine, on la fait bouillir avec ménagement, et l'on y verse ensuite une dissolution de potasse ; l'oxide cuivrique se sépare par là, sous la forme d'un précipité brun noir et pesant.

Si la précipitation de l'oxide cuivrique s'exécute à froid, on obtient de l'hydrate cuivrique, sous la forme d'un volumineux précipité bleu, qui, par l'ébullition, devient pesant et brun-noir, et se convertit en oxide cuivrique. Il est toujours nécessaire de convertir l'hydrate cuivrique en oxide cuivrique par l'action de la chaleur, parce qu'il ne peut point être lavé aussi complètement que ce dernier.

L'oxide cuivrique se lave difficilement, mais d'une manière complète ; le mieux est d'employer pour cela de l'eau chaude, parce qu'avec son secours on parvient à enlever jusqu'aux dernières traces de potasse. Après la dessiccation, on fait rougir le précipité, ce qui s'exécute très-bien dans un creuset en platine, où l'on peut brûler aussi le filtre. Si par là un peu d'oxide cuivrique se convertit en oxide cuivreux, celui-ci ne tarde pas à absorber de l'oxigène par l'effet du courant d'air qu'on excite dans le creuset pendant la calcination. On doit avoir soin de peser l'oxide cuivrique aussitôt après son refroidissement dans le creuset de platine bien couvert, parce que, sans cette précaution, il attire de l'humidité.

Plus la dissolution de l'oxide cuivrique est étendue, et plus aussi ce dernier est précipité complètement par la potasse. Si la dissolution est fort concentrée, après la précipitation au moyen de la potasse, il reste des traces d'oxide cuivrique dans la liqueur, et celle-ci brunit beaucoup par le sulfhydrate ammonique, ce qui n'arrive pas lorsqu'avant d'y ajouter l'alcali on a eu soin de l'étendre d'une grande quantité d'eau.

Lorsqu'on fait bouillir long-temps ensemble les dissolutions cuivrique et potassique, une petite quantité de l'oxide cuivrique s'attache avec une telle force contre les parois de la capsule de porcelaine ou de platine, que les moyens mécaniques sont insuffisans pour l'en séparer. Dans ce cas on dissout la petite quantité d'oxide cuivrique au moyen de quelques gouttes d'acide hydrochlorique étendu, on y ajoute de l'eau et de la potasse dissoute, et on précipite l'oxide cuivrique par l'ébullition. Si la dissolution de

l'oxide cuivrique est très-étendue, il ne s'en dépose point, pendant la précipitation, contre les parois du vase.

Quand l'oxide cuivrique est tenu en dissolution dans une liqueur par un excès d'ammoniaque, on peut le précipiter complètement en faisant bouillir cette dernière avec de la potasse. Il faut néanmoins alors filtrer et laver l'oxide cuivrique le plus tôt possible. Si on le laissait séjourner long-temps dans la liqueur ammoniacale, celle-ci en redissoudrait une partie et se colorerait par là en bleuâtre.

On ne doit pas se servir du carbonate potassique pour précipiter l'oxide cuivrique, car alors il en reste dans la dissolution une petite quantité qu'on ne peut obtenir qu'en évaporant la liqueur jusqu'à siccité, et faisant rougir légèrement le sel.

La méthode qui consiste à précipiter le cuivre à l'état métallique d'une dissolution contenant de l'oxide cuivrique, en plongeant dans celle-ci une lame de fer poli, ne donne pas non plus un résultat exact, parce que le cuivre se convertit en oxide cuivreux pendant la dessiccation, et qu'ordinairement aussi il est mêlé avec du charbon qui se trouve mis à nu pendant que le fer se dissout.

Si le cuivre est contenu à l'état métallique dans des combinaisons, on le dissout dans de l'acide nitrique ou dans de l'eau régale. La dissolution contient toujours de l'oxide cuivrique, que l'on précipite, et d'après le poids duquel on calcule la quantité du cuivre métallique.

Détermination de l'oxide cuivreux. — Si une substance contient de l'oxide cuivreux, on la dissout dans de l'acide nitrique, qui convertit celui-ci en oxide cuivrique, qu'on précipite ensuite par la dissolution de potasse, et d'après le poids duquel on calcule la quantité d'oxide cuivreux contenu dans la substance.

Lorsqu'une dissolution contient du chlorure cuivreux, ce dernier, au contact de l'air et par l'action d'un excès d'acide hydrochlorique, se convertit au bout de quelque temps en chlorure cuivrique, de la dissolution duquel on peut ensuite précipiter de l'oxide cuivrique par le moyen de la solution de potasse.

Manière de séparer l'oxide cuivrique de l'oxide bismuthique. — Le meilleur réactif pour séparer l'oxide cuivrique de l'oxide bismuthique, est le carbonate ammoniacal, qui, ajouté en excès, dissout l'oxide cuivrique et précipite l'oxide bismuthique. On ne filtre pas immédiatement après l'addition du carbonate ammoniacal, mais on laisse le tout en repos pendant quelque temps, dans un endroit chaud, afin que l'oxide bismuthique puisse se déposer complètement de la liqueur. Il est bon, tandis que cet oxide est encore humide sur le filtre, de verser dessus une dissolution de carbonate ammoniacal, pour enlever les dernières traces d'oxide cuivrique, ce à quoi on ne parvient cependant pas aisément. Ensuite on le fait rougir et on le pèse. On précipite l'oxide cuivrique de la liqueur filtrée, par la dissolution de potasse, après avoir volatilisé l'excès de carbonate ammoniacal, en l'évaporant doucement, et y avoir ajouté une petite quantité d'ammoniaque pure.

Manière de séparer l'oxide cuivrique de l'oxide plombique. — La meilleure méthode pour séparer l'oxide cuivrique de l'oxide plombique est la suivante. On dissout les deux oxides dans de l'acide nitrique, on verse de l'acide sulfurique dans la dissolution, on évapore jusqu'à siccité, et sur la fin on chauffe la masse de manière à volatiliser l'excès qu'on a mis d'acide sulfurique. On verse ensuite sur la masse sèche de l'eau, qui laisse le sulfate plombique sous le dissoudre, on réunit ce sel sur un filtre, on le lave, on le sèche, on le fait rougir faiblement, et l'on en détermine la quantité. Prenant alors la liqueur qui en a été séparée par la filtration, on y verse de la dissolution de potasse pure, qui précipite l'oxide cuivrique.

La liqueur séparée de ce précipité par la filtration contient encore une très-petite quantité de sulfate plombique, qui a été d'abord dissous par l'eau, puis maintenu en dissolution par l'oxide de potasse. On ajoute à cette dissolution assez d'un acide pour que la liqueur ne soit plus que faiblement alcaline. Puis on y verse une petite quantité d'oxalate ammonique, qui précipite le peu d'oxide plombique, à l'état d'oxalate plombique. On fait rougir ce dernier, et de cette manière on le convertit en oxide plombique.

On traite de même toute liqueur quelconque qui tient les deux oxides en dissolution. Cependant il est bon qu'il ne s'y trouve pas de sels ammoniques, parce que la volatilisation du sulfate ammonique est assez difficile à obtenir.

Cette méthode procure un résultat plus exact que quand on sépare les oxides plombique et cuivrique l'un de l'autre par le carbonate ammoniacal. Le carbonate plombique qui résulte de là contient toujours, même lorsqu'on a employé un grand excès de carbonate ammoniacal, un peu d'oxide cuivrique, qui lui donne une teinte verdâtre. En versant une dissolution de carbonate ammoniacal sur le carbonate plombique, sans le retirer du filtre, on parvient à dissoudre un peu d'oxide cuivrique, mais il est très-difficile d'en débarrasser complètement le sel plombique.

Manière de séparer l'oxide cuivrique de l'oxide cadmique. — D'après *Stromeyer* (*Schweigg. Jahrbuch*, Bd XXI. S. 301), on sépare l'oxide cuivrique de l'oxide cadmique par le moyen du carbonate ammoniacal, qu'il faut avoir soin de mettre en excès. Par là il se précipite du carbonate cadmique, l'oxide cuivrique reste dissous, avec un peu d'oxide cadmique. Si l'on expose cette dissolution à l'air, l'oxide cadmique se dépose d'abord complètement, tandis que du carbonate ammoniacal se volatilise et que l'oxide cuivrique reste encore dissous.

*Manière de séparer l'oxide cuivrique des oxi-

des d'urane, de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse, des terres et des alcalis. — L'oxide cuivrique peut très-aisément être séparé de tous les oxides que le gaz sulfide hydrique ne précipite point d'une dissolution acide. On acidifie la dissolution des oxides, en y ajoutant préférablement à tout autre de l'acide hydrochlorique, puis on y fait passer avec beaucoup de lenteur un courant de gaz sulfide hydrique. On continue à entretenir ce courant jusqu'à ce que la liqueur soit complétement saturée de sulfide hydrique, et qu'elle en exhale fortement l'odeur, lors même qu'on cesse d'y en faire passer.

Le sulfure de cuivre qui s'est précipité est réuni rapidement sur un filtre et lavé avec de l'eau. Le lavage doit avoir lieu d'une manière prompte, et à plusieurs reprises, sans laisser d'intervalle entre elles. Le mieux est de l'exécuter avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de dissolution de sulfide hydrique. Lorsqu'on lave trop long-temps le sulfure de cuivre avec de l'eau pure, cette dernière, quoiqu'elle passe claire à travers le filtre, devient souvent d'un brun très-foncé quand on la réunit à celle qui a été séparée du précipité par la filtration. Ce phénomène tient à ce que le sulfure de cuivre récemment précipité absorbe un peu d'oxigène au contact de l'air, et que la portion oxidée est dissoute par l'eau. Quand ensuite on mêle la dissolution avec la liqueur qui a été séparée du sulfure de cuivre par la filtration, comme celle-ci tient encore du sulfide hydrique libre en dissolution, il se précipite de nouveau une petite quantité de sulfure de cuivre qui la brunit. On n'a rien de semblable à craindre lorsque l'eau du lavage contient un peu de sulfide hydrique, ou quand on exécute le lavage avec beaucoup de rapidité et sans interruption.

Toutes les fois que de l'oxide cuivrique contenu dans une liqueur acide en a été précipité par le gaz sulfide hydrique, à l'état de sulfure de cuivre, la précipitation est achevée lorsque, après qu'il n'afflue plus de gaz dans la liqueur, et qu'on a éloigné l'appareil de dégagement, le sulfure de cuivre exhale fortement l'odeur du sulfide hydrique. Dès que la précipitation est complète, il faut filtrer sans beaucoup attendre, parce que s'il y a de l'acide nitrique ou de l'eau régale dans la dissolution, et que celle-ci ne soit pas très-étendue, l'acide, même à froid, exerce aisément une action oxidante sur le sulfure de cuivre, dont une plus ou moins grande quantité se dissout au bout de quelque temps. Cependant, aussi long-temps que la liqueur répand l'odeur du sulfide hydrique, cet effet n'a point encore eu lieu, aussi est-il absolument nécessaire qu'elle la conserve pendant tout le temps que dure la filtration.

On ne peut pas calculer d'après le sulfure de cuivre la quantité d'oxide cuivrique qui était contenue dans la dissolution, parce qu'il s'oxide un peu pendant qu'on le fait sécher à l'air. Il est donc nécessaire de le convertir en oxide cuivrique, et de déterminer ce dernier. Après avoir lavé le sulfure de cuivre, on l'enlève encore humide de l'entonnoir avec le filtre, et on le met dans un verre à pattes, on verse dessus de l'acide nitrique ou de l'eau régale, et on laisse le mélange digérer jusqu'à ce que tout le cuivre soit dissous, et que le soufre mis à nu ait acquis une couleur jaune. Cet effet a lieu bien plus aisément par l'eau régale que par l'acide nitrique. On filtre la dissolution, pour la séparer du soufre qui a été mis en liberté, on lave ce dernier, et l'on précipite l'oxide cuivrique de la liqueur chaude par le moyen d'une dissolution de potasse. Il est absolument nécessaire ici que le filtre contenant le sulfure de cuivre ne reste pas en digestion pendant trop long-temps, et à une trop forte chaleur, avec l'acide nitrique ou l'eau régale, parce que autrement l'action de l'acide sur le papier donnerait naissance à une substance organique, dont la présence s'opposerait à ce que l'oxide cuivrique fût précipité en totalité par la dissolution de potasse. Lorsque la digestion du sulfure de cuivre ne s'exécute qu'à une douce chaleur, et qu'elle ne dure que le temps nécessaire pour permettre au soufre de prendre une teinte jaune, on parvient à précipiter complétement l'oxide cuivrique par la potasse.

Mais si, par inadvertance, on a laissé le filtre et le sulfure de cuivre trop long-temps en digestion avec l'acide, et qu'on craigne que la potasse ne puisse plus précipiter de la dissolution la totalité de l'oxide cuivrique qu'elle contient, il faut ou précipiter de nouveau ce dernier, à l'état de sulfure de cuivre, par le moyen du gaz sulfide hydrique, ou, ce qui vaut mieux encore, ajouter de l'acide sulfurique à la liqueur, et l'exposer à l'action d'une douce chaleur, pour l'évaporer, soit presque jusqu'à siccité, soit jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus de vapeurs nitriques. L'acide sulfurique charbone la matière organique tenue en dissolution, et à mesure qu'il se concentre ensuite par l'évaporation, il finit par oxider la plus grande partie du charbon qu'il avait d'abord mis à nu. L'opération terminée, on dissout dans de l'eau le sulfate cuivrique avec l'excès d'acide sulfurique qui existe encore, et on précipite l'oxide cuivrique de la dissolution, en y versant une solution de potasse.

Le sulfure de cuivre précipité par le gaz sulfide hydrique peut être converti en oxide cuivrique à l'aide d'une méthode plus facile, qui consiste, après l'avoir laissé sécher assez bien sur le filtre, à le mettre dans un creuset de platine et à le faire rougir au contact de l'air, jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de flamme de soufre dans le creuset. On dissout le résidu dans un acide, et on verse une solution de potasse pure dans cette dissolution, pour en précipiter l'oxide cuivrique. Le filtre sur lequel on a réuni le sulfure de cuivre, peut être brûlé

à la manière ordinaire, dans le creuset de platine. Comme il se forme toujours une plus ou moins grande quantité d'oxide cuivreux pendant le grillage du sulfure de cuivre, il est bon d'avoir recours à l'acide nitrique, pour dissoudre le résidu, et d'employer cet acide chaud. Par ce moyen il se dépose souvent encore un peu de soufre non oxidé qu'on doit séparer par la filtration.

On peut aussi, à l'aide du sulfhydrate ammonique, précipiter complétement l'oxide cuivrique de dissolutions neutres ou ammoniacales. Le sulfure de cuivre précipité est absolument insoluble dans un excès quelconque d'ammoniaque et de sulfhydrate ammonique, mais il s'oxide à l'air plus aisément encore que celui qui a été précipité d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique, c'est pourquoi on est obligé de le laver avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfhydrate ammonique. Après le lavage, on le traite comme le sulfure de cuivre précipité par le sulfide hydrique.

L'oxide cuivrique étant très-soluble dans l'ammoniaque, on a coutume de recourir à ce moyen pour le séparer de substances qui sont précipitées complétement par l'alcali volatil. C'est une méthode qu'on emploie souvent pour séparer l'un de l'autre les oxides ferrique et cuivrique, mais l'oxide ferrique ainsi précipité contient une assez grande quantité d'oxide cuivrique, dont nul excès quelconque d'ammoniaque ne peut le débarrasser d'une manière complète. La méthode qui consiste à employer le gaz sulfide hydrique, mérite donc la préférence sur celle-là.

Des oxides qui sont solubles dans une dissolution de potasse, ne peuvent souvent point être séparés de l'oxide cuivrique par ce réactif. Ainsi, par exemple, on ne saurait parvenir à séparer l'oxide zincique de l'oxide cuivrique, au moyen de la dissolution de potasse, en quelque excès qu'on employât cette dernière. L'oxide cuivrique se précipite bien en totalité, mais il contient de l'oxide zincique, qui se précipite en même temps que lui. On commet donc une grande faute lorsque, dans l'analyse quantitative du laiton, on en traite la dissolution par la potasse. La séparation des deux oxides s'effectue d'une manière complète et facile en faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers leur dissolution acide.

C'est au gaz sulfide hydrique qu'on a recours pour séparer l'oxide cuivrique des oxides d'urane, de nickel, de cobalt, de fer et de manganèse, dans des dissolutions acides. Le même moyen sert aussi à le séparer de l'oxide zincique, cependant il faut alors rendre la dissolution un peu plus acide, afin qu'il ne se précipite pas de sulfure de zinc en même temps que le sulfure de cuivre. Enfin on a également recours au gaz sulfide hydrique pour séparer l'oxide cuivrique des terres et des alcalis.

XXVI. ARGENT.

Détermination de l'argent et de l'oxide argentique. — On isole plus facilement l'oxide argentique d'autres substances, et on le détermine quantitativement d'une manière plus rigoureuse que beaucoup d'autres oxides. Lorsqu'il se trouve contenu dans une dissolution, on l'en précipite par le moyen de l'acide hydrochlorique, à l'état de chlorure argentique, qui est insoluble. En exécutant cette opération, la seule précaution qu'on ait à prendre, consiste à rendre la dissolution acide avant d'en précipiter le chlorure argentique, pour cela on y ajoute un peu d'acide nitrique. Le chlorure argentique produit par la réaction ne se dépose pas bien quand la liqueur est neutre, et il faut éviter que celle-ci soit ammoniacale, car un excès d'ammoniaque empêcherait qu'il se précipitât la moindre parcelle de chlorure argentique. Si l'on a une dissolution argentique très-concentrée, il ne faut pas la traiter par de l'acide hydrochlorique très-fort, attendu qu'un excès de cet acide pourrait alors dissoudre un peu de chlorure argentique, qui cependant se précipite d'une manière complète lorsqu'on vient à étendre d'eau la liqueur.

Il est plus exact d'employer de l'acide hydrochlorique pour opérer la précipitation de l'oxide potassique, et de ne point se servir des dissolutions de chlorure potassique, sodique ou ammonique, car le dernier surtout de ces trois chlorures peut dissoudre les dernières traces de chlorure argentique, principalement lorsqu'on l'ajoute en grande quantité. Si, en précipitant le chlorure argentique, on ne peut point éviter la présence d'une grande quantité de chlorure ammonique, sodique ou argentique, il est bon, d'après *Gay-Lussac* et *Liebig* (Annales de Chimie, t. XXV, p. 289), de commencer par évaporer presque à siccité la liqueur séparée du chlorure argentique par la filtration, et de verser sur le résidu de l'acide nitrique, en faisant chauffer le tout, les chlorures métalliques alcalins se convertissent en nitrates, tandis que le chlorure argentique reste sans avoir éprouvé aucune altération, et ne se dissout point lorsqu'on étend la liqueur avec de l'eau.

Avant de séparer la liqueur du chlorure argentique par la filtration, il est bon de chauffer modérément le tout, parce qu'ensuite le chlorure se dépose mieux. Une fois la filtration terminée, il faut d'abord laver le précipité avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité d'acide nitrique ou hydrochlorique, car si l'on versait dessus de l'eau pure, il arriverait ordinairement, dans les premiers momens, qu'un peu de chlorure argentique passerait laiteux à travers le filtre, et se répandrait comme un nuage dans la liqueur filtrée, qui ensuite traverserait le papier claire et limpide. Cependant l'eau de lavage ne devient pas toujours laiteuse; cet effet n'a surtout pas lieu quand on a chauffé

fortement la liqueur avant de la filtrer, mais on peut l'éviter toujours, en rendant la première eau de lavage faiblement acidule.

Après avoir lavé le chlorure argentique, il faut le faire sécher avec beaucoup de soin, puis on l'introduit dans un creuset de porcelaine taré, et on en débarrasse aussi exactement que possible le filtre, qu'on réduit en cendre sur un couvercle de platine, dont on se sert ensuite pour couvrir le creuset de porcelaine dans lequel on fond le chlorure argentique, qu'on pèse après le refroidissement. Lorsque le chlorure n'a pas été parfaitement purgé de toute humidité par la dessiccation, il s'opère pendant la fusion une projection qui peut entraîner de la perte. D'après le poids du chlorure argentique qu'on obtient, on calcule la quantité de l'oxide argentique ou de l'argent.

Manière de séparer l'oxide argentique des oxides d'autres métaux, des terres et des alcalis. — Au moyen de l'acide hydrochlorique on peut non-seulement précipiter complètement l'oxide argentique d'une dissolution, mais encore le séparer de tous les oxides dont il a été question jusqu'à présent, car tous les métaux de ces oxides forment avec le chlore des combinaisons qui sont solubles dans l'eau. L'oxide plombique lui-même peut très-bien être séparé de l'oxide argentique par l'acide hydrochlorique, mais il est bon alors d'étendre la dissolution d'une très-grande quantité d'eau, avant d'y ajouter l'acide hydrochlorique, parce que le chlorure plombique est fort peu soluble dans l'eau.

L'oxide argentique peut être complètement précipité d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique, et d'une dissolution ammoniacale par le sulfhydrate ammonique. Cependant on a coutume de ne recourir à cette manière de précipiter l'oxide argentique que quand il s'agit de le séparer de substances dont nous ne parlerons que dans la suite, quoiqu'il puisse très-bien être séparé des oxides d'urane, de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse, ainsi que des terres et des alcalis, par le gaz sulfide hydrique, quand la dissolution qui le contient est acide.

On peut réunir sur un filtre pesé le sulfure d'argent produit par le gaz sulfide hydrique, le sécher, le peser, et calculer ensuite d'après son poids la quantité de l'argent. Cependant si l'on croit que du soufre s'est précipité avec le chlorure d'argent, ce qui arrive quand il y avait de l'oxide ferrique dans la dissolution, on fait digérer le chlorure, avec le filtre, dans de l'acide nitrique, jusqu'à ce que le soufre mis à nu ait acquis une teinte jaune, ensuite on filtre la dissolution, et on en précipite l'argent, à l'état de chlorure argentique, par le moyen de l'acide hydrochlorique. Quant au sulfure d'argent précipité par le sulfhydrate ammonique, il faut toujours le traiter de cette manière.

Lorsqu'on veut analyser par la voie humide des alliages d'argent et d'autres métaux, on peut, ou les dissoudre complètement dans de l'acide nitrique, et précipiter l'oxide argentique de la dissolution par l'acide hydrochlorique, ou employer de suite l'eau régale, le chlorure argentique reste alors sans se dissoudre, après qu'on a étendu d'eau la liqueur. Cependant il vaut mieux recourir à la première des deux méthodes, c'est-à-dire dissoudre d'abord les métaux dans de l'acide nitrique, et précipiter ensuite la dissolution par l'acide hydrochlorique; car lorsqu'on traite par l'eau régale un alliage qui contient une assez grande quantité d'argent, il se couvre sur-le-champ d'une croûte de chlorure argentique qui s'oppose tout-à-fait à ce que l'eau régale puisse agir sur les portions d'alliage qu'elle n'a point encore attaquées. Il est vrai qu'on pourrait décanter la liqueur, dissoudre la croûte de chlorure argentique par l'ammoniaque, et traiter de nouveau le reste de l'alliage par l'eau régale, mais comme l'opération aurait besoin d'être répétée plusieurs fois, ce qui entraînerait des longueurs, il convient de n'employer cette méthode que quand l'alliage contient peu d'argent.

Quand il s'agit de déterminer quantitativement l'argent contenu dans certains alliages, notamment dans ceux de ce métal avec le cuivre, le plomb et autres métaux sans valeur, on emploie en général l'opération qui est connue sous le nom de coupellation. La coupellation a pour but essentiel d'oxider les métaux sans valeur qui sont combinés avec l'argent, en chauffant l'alliage à l'air; on ajoute du plomb pur, qui s'oxide également, et qui, une fois oxidé, se combine avec les oxides des autres métaux, de manière à former une masse fusible, celle-ci s'introduit dans les pores de la coupelle, tandis que l'argent reste à l'état de régule, et peut être déterminé quantitativement après le refroidissement. Cette opération donne un résultat dont l'exactitude suffit souvent aux besoins des arts, quoiqu'un peu d'argent s'insinue avec les métaux sans valeur dans les pores de la coupelle. La quantité des autres métaux contenus dans l'alliage ne peut point être appréciée de cette manière. Comme cette méthode est fort compliquée, et qu'on trouve indiquées dans beaucoup d'ouvrages de chimie et de technologie les précautions qui doivent être observées quand on la met en pratique, je puis me dispenser d'en décrire ici les détails, d'autant plus qu'on n'y a pas recours quand il s'agit de déterminations quantitatives rigoureuses, parce qu'elle est inférieure, sous le rapport de l'exactitude, à celle dont le but est de séparer l'argent par la voie humide.

XXV. MERCURE.

Détermination du mercure et de ses oxides. — La meilleure manière de déterminer le mercure, dans des analyses quantitatives, consiste à le réduire de ses dissolutions; et de tous les

moyens capables d'opérer cette réduction, le chlorure stanneux est celui qui convient le mieux. On peut aussi employer pour réduire le mercure, une dissolution d'acide phosphoreux, ou l'acide produit par la liquéfaction du phosphore dans l'air humide. Mais comme il est bien plus facile de se procurer le chlorure stanneux en grande quantité que l'acide phosphoreux, c'est à ce réactif qu'on a ordinairement recours.

Peu importe que le mercure existe dans la dissolution à l'état d'oxide mercurique, d'oxide mercureux, de chlorure ou de bromure. Il pourrait aussi sans inconvénient y avoir dans la liqueur de l'acide hydrochlorique libre, de l'acide sulfurique étendu ou d'autres acides, seulement il ne faut pas qu'elle contienne d'acide nitrique, et quand ce dernier y existe, on est obligé d'observer des précautions particulières. Cependant il n'est même pas nécessaire que la substance contenant du mercure dont on se propose de faire l'analyse, soit soluble dans l'eau ou dans l'acide hydrochlorique, le chlorure stanneux réduit également bien le mercure à l'état métallique, des sels mercuriques, des sels mercureux et des chlorures insolubles, mais non, comme on le conçoit aisément, des sulfures.

Les méthodes d'après lesquelles on procède à ces opérations, sont les suivantes : Si la substance qui contient du mercure est insoluble, on la met dans un matras, on verse dessus de l'acide hydrochlorique concentré, puis on ajoute une dissolution concentrée de chlorure stanneux, avec laquelle on a préalablement mêlé assez d'acide hydrochlorique pour la rendre parfaitement claire. Puis on fait bouillir le tout, cependant l'ébullition ne doit durer que quelques minutes, parce que si elle se prolongeait davantage, des vapeurs mercurielles pourraient se dégager avec la vapeur aqueuse. On bouche alors le matras, et on laisse refroidir le tout. Le mercure est complétement réduit, d'abord il se dépose sous la forme d'un précipité noir, qui consiste en globules mercuriels extrêmement divisés, mais qui, par une ébullition prolongée, se réunissent en globules plus volumineux.

Après le complet refroidissement, on décante la liqueur claire qui surnage les globules mercuriels, puis on lave ceux-ci, sans filtrer, avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu d'acide hydrochlorique, et l'on continue le lavage jusqu'à ce que le métal soit débarrassé de toutes substances étrangères. On fait alors tomber le mercure imbibé d'eau dans un creuset de platine ou de porcelaine taré, et on absorbe avec du papier gris la plus grande partie de l'eau qui en couvre la surface, ensuite on le fait sécher complétement, et on le pèse. La dessiccation ne doit avoir lieu qu'à l'air, et il ne faut pas l'exécuter dans un endroit échauffé, lors même que la température y serait très-peu élevée.

Si le précipité noir, formé de petits globules de mercure, ne veut pas se réunir en globules plus gros, on décante la liqueur qui le surnage, et on le fait bouillir pendant quelques minutes avec de l'acide hydrochlorique, ce qui détermine sur-le-champ la formation de plus gros globules. Il arrive très-souvent que des couches de globules mercuriels nagent à la surface du liquide ; on doit chercher à les humecter en tournant la liqueur, ce qui les précipite au fond. Les liquides séparés par la décantation du mercure réduit sont, aussi bien que l'eau de lavage, mis à part dans un verre ; souvent aussi il s'en sépare des traces de mercure réduit, qui s'y trouvaient encore en suspension ; on recueille avec soin ces traces, pour les réunir à la masse principale du métal.

Lorsque les vaisseaux dans lesquels on opère la réduction du mercure par le moyen du chlorure stanneux ne sont pas parfaitement propres, et que leur paroi interne se trouve couverte d'une couche extrêmement mince et imperceptible de graisse, on obtient des globules mercuriels qui n'ont point l'apparence métallique. Comme cet état de choses peut avoir lieu très-souvent dans les laboratoires, il est bon de passer quelques gouttes de dissolution de potasse dans les vaisseaux, pour enlever toute la graisse.

Si le mercure est contenu dans une dissolution étendue, on commence par rendre la liqueur acide en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, puis on y verse une dissolution de chlorure stanneux rendue claire par de l'acide hydrochlorique, et l'on fait bouillir le tout pendant quelques minutes. Il est rare, dans ce cas, que le mercure réduit se réunisse en gros globules, et ordinairement il ne forme qu'un précipité noir. On sépare la liqueur claire du mercure, on verse de l'acide hydrochlorique concentré sur ce dernier, et on fait chauffer ; sur-le-champ il se forme de gros globules mercuriels.

Il ne faut pas laisser le précipité noir reposer plus de vingt-quatre heures, parce qu'autrement on n'obtiendrait plus de gros globules mercuriels en le traitant par l'acide hydrochlorique. C'est principalement une petite quantité d'oxide stannique produit pendant le cours de l'opération et précipité en même temps que le mercure, qui empêche celui-ci de se réunir sur-le-champ en globules volumineux dans une liqueur étendue ; l'acide hydrochlorique concentré dissout bien cet oxide, mais on parvient difficilement à en obtenir ainsi la dissolution quand le tout est resté trop long-temps en repos.

La détermination du mercure, par cette méthode, devient incertaine lorsque la liqueur contient de l'acide nitrique. Il est nécessaire alors d'ajouter peu à peu de l'acide hydrochlorique à la dissolution, et de la concentrer en la faisant chauffer. L'acide nitrique se trouve détruit par là, tandis que du chlore de l'acide hydrochlorique est mis en liberté et se volatilise. Aussi long-temps donc que l'odeur du chlore se fait

entir chaque fois qu'on verse de l'acide hydrochlorique dans la dissolution chaude, il faut continuer à ajouter de l'acide. On verse ensuite une dissolution de chlorure stanneux dans la liqueur, et on procède ainsi qu'il vient d'être dit tout à l'heure.

Lorsque une combinaison solide dans laquelle il entre du mercure, et dont on veut faire l'analyse, contient de l'acide nitrique, il est facile de détruire celui-ci par l'acide hydrochlorique concentré, mais quand il se trouve une quantité considérable d'acide nitrique dans une dissolution où l'on se propose de déterminer quantitativement le mercure, on a de la peine, quelque précaution qu'on prenne, à obtenir exactement la quantité de ce métal. En pareil cas, il vaut mieux recourir au gaz sulfide hydrique, pour précipiter le mercure de la dissolution à l'état de sulfure de mercure, d'après la quantité duquel on détermine celle du métal, ainsi que je le ferai voir plus loin.

Si l'on veut employer, pour opérer la réduction du mercure, l'acide phosphoreux, ou l'acide qui se produit quand du phosphore tombe en déliquescence, on procède à peu près de la même manière que quand on fait usage du chlorure stanneux. Ce moyen procure plus aisément de gros globules mercuriels. On peut également employer l'acide phosphoreux lorsqu'il s'agit d'une liqueur contenant de l'acide nitrique, pourvu qu'on ait soin de le mettre en assez grand excès, car l'acide nitrique est mieux détruit à chaud par l'acide phosphoreux que par l'acide hydrochlorique. Ce motif rendrait l'emploi de l'acide phosphoreux préférable à celui du chlorure stanneux, s'il était aussi facile de se le procurer en grande quantité que ce dernier.

La réduction par la voie humide est la meilleure et la plus exacte des méthodes pour déterminer la quantité du mercure dans une substance qu'on analyse. D'autres méthodes n'arrivent au but que d'une manière fort incomplète. Ainsi, par exemple, l'oxide mercurique ne peut point être précipité complétement de ses dissolutions par les alcalis.

Souvent on détermine la quantité du mercure qui existe dans une substance en le séparant des autres principes constituans de cette dernière par la distillation. Cependant cette méthode exige un très-grand nombre de précautions, et, quelque soin même qu'on y apporte, elle ne donne point des résultats aussi exacts que la réduction par la voie humide au moyen du chlorure stanneux. Voici comment on s'y prend pour la mettre en pratique. On pèse dans une petite cornue la substance qui contient du mercure, et ensuite, quand ce dernier s'y trouve à l'état d'oxide, d'oxisel ou de sulfure, on la mêle avec du carbonate potassique, ou avec de la chaux pure. La potasse attaque trop le verre, ce qui rend la chaux préférable. Mais le mieux est d'employer conjointement de la chaux et de la potasse, en ayant soin néanmoins de prendre en considération les autres substances qui pourraient être encore à déterminer quantitativement dans le résidu. Cela fait, on tire le col de la cornue en un long tube, qui ne doit cependant pas être trop mince, puis on le fait entrer dans un petit récipient contenant assez d'eau pour que l'ouverture du col de la cornue atteigne immédiatement à la surface du liquide. Si l'on plongeait le col dans l'eau, on s'exposerait à ce que celle-ci montât dans la cornue, lorsque la chaleur viendrait à diminuer, même pour un instant, pendant le cours de la distillation. Si la cornue est très-petite, la distillation peut s'exécuter sur une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air; le mieux, cependant, est d'employer un petit fourneau, mais il faut avoir soin alors de ne pas donner une chaleur assez forte pour ramollir ou même fondre le verre.

Le mercure distillé se réunit au fond du récipient, sous l'eau. Quand on a eu la précaution de rafraîchir l'extérieur du récipient pendant l'opération, on n'a point à craindre qu'une quantité pondérable de métal se perde à l'état de vapeur. Après le refroidissement, on coupe le col de la cornue près de la panse, et, avec de l'eau, on fait tomber dans le récipient les globules mercuriels qui adhèrent à ce col. On sèche ensuite le mercure à l'air, et on le pèse.

Si la combinaison mercurielle était très-volatile, et elle contenait, par exemple, du chlorure mercurique ou du chlorure mercureux, il arrive presque toujours que la chaleur volatilise une partie de cette substance avant que l'alcali ait pu en opérer la décomposition, surtout lorsque le mélange n'a point été fait d'une manière exacte. En pareil cas, il est bon, après avoir mêlé la substance qui contient du mercure avec l'alcali, d'humecter fortement le tout avec de l'eau, et de le laisser ainsi tranquille pendant quelque temps. Il résulte de là une décomposition, et il se sépare de l'oxide mercurique, que la chaleur seule suffit ensuite pour décomposer en mercure et en oxigène.

On n'a rien de semblable à craindre lorsque le mercure existe à l'état d'oxide ou de sulfure dans la substance.

Si le mercure est uni, dans une combinaison métallique, à des métaux qui ne soient point volatils, on peut souvent en déterminer la quantité d'une manière exacte en faisant rougir l'amalgame, ce qui volatilise le mercure, tandis que les métaux fixes restent, on détermine alors la quantité de ces derniers, et la perte indique celle du mercure. Si les métaux qui restent ne s'oxident point à l'air, l'opération peut être faite dans un petit creuset de porcelaine, sur une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air; mais s'ils s'oxident à l'air, sous l'influence d'une température élevée, on exécute la calcination dans une petite cornue dont, après la volatilisation du mercure, on scelle le col, en le faisant fondre, tandis que la panse est encore rouge.

Manière de séparer les oxides du mercure de l'oxide argentique. — On sépare complètement l'oxide mercurique de l'oxide argentique par le moyen de l'acide hydrochlorique, qui ne précipite que le second de ces deux oxides. Après avoir filtré la liqueur, pour la débarrasser du chlorure argentique, on en précipite l'oxide mercurique par le chlorure stanneux soit immédiatement, soit après l'avoir traitée par le gaz sulfide hydrique, si elle contient trop d'acide nitrique.

Lorsqu'on a une combinaison d'oxide argentique et d'oxide mercureux à analyser, il faut convertir ce dernier en oxide mercurique. Dans la plupart des cas, on exécute cette transformation en faisant digérer à chaud avec de l'acide nitrique la substance sèche ou sa dissolution.

Manière de séparer les oxides du mercure de l'oxide cuivrique. — La meilleure manière de séparer l'oxide cuivrique des oxides du mercure est la suivante. Après avoir étendu d'eau la dissolution, on en précipite du sulfure de cuivre et du sulfure de mercure, en y faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique. Si le mercure y existe à l'état d'oxide mercureux, il est bon de convertir celui-ci en oxide mercurique avant de traiter la liqueur par le gaz sulfide hydrique. Les sulfures métalliques obtenus sont recueillis sur un filtre pesé, on les lave rapidement, on les fait sécher avec circonspection, à une douce chaleur, et on les pèse. Il vaut encore mieux ne pas chauffer d'abord les sulfures métalliques, mais les mettre, avec le filtre, sous le récipient d'une machine pneumatique, et les y dessécher sur de l'acide sulfurique; lorsqu'on les a rendus bien secs par ce moyen, on les chauffe très-doucement, afin de pouvoir les peser. En agissant ainsi, on prévient l'oxidation d'une petite quantité de sulfure de cuivre, qui est inévitable quand on fait sécher les sulfures humides à l'air.

Les sulfures étant secs, on en introduit une suffisante quantité dans une petite boule de verre, aux deux côtés de laquelle sont soudés des tubes de verre, qu'on nettoie soigneusement avec la barbe d'une plume. La boule de verre a été pesée tandis qu'elle était vide, on la pèse de nouveau avec les sulfures métalliques, ce qui fait connaître la quantité de ces derniers sur laquelle on va opérer.

On dégage alors du chlore, et on le dirige sur les sulfures métalliques. Pour cela on emploie l'appareil représenté Pl. II, fig. 2, et décrit p. 206.

Cependant il faut, au lieu de chlorure sodique, mettre dans le flacon *a* un mélange de chlorure sodique et de manganèse, duquel il se dégage du chlore gazeux, quand on verse dessus peu à peu, par l'entonnoir *b*, de l'acide sulfurique concentré, étendu d'un volume d'eau égal environ au sien. Le chlorure calcique du tube *d* dépouille complètement le chlore gazeux de toute humidité.

Lorsque l'appareil entier est plein de gaz chlore, on chauffe très-modérément les sulfures métalliques dans la boule *e*. Il se dégage d'abord du chlorure sulfurique qui coule dans le flacon, et qui éprouve, de la part de l'eau, une décomposition dont le résultat est de mettre du soufre en liberté. Les métaux se combinent également avec le chlore, et le chlorure mercurique peut être complètement séparé du chlorure de cuivre par la seule action de la chaleur. Non loin du coude que forme le tube de verre, il se dépose des cristaux aciculaires, qui sont du chlorure mercurique et qui ne tarderaient pas à obstruer un tube dont le diamètre serait très-petit. Au moyen de la flamme d'une petite lampe à esprit de vin, on cherche à les éloigner de plus en plus de la boule *e*, qu'on cesse de chauffer elle-même dès qu'il ne se sublime plus de nouveaux cristaux.

Après que cette boule est complètement refroidie, on coupe avec une lime la portion du tube de verre dans laquelle se trouve le sublimé cristallin, on fait tomber ce sublimé avec de l'eau dans le flacon, et on le dissout dans le liquide que contient celui-ci. Ensuite on ferme le flacon avec son bouchon de verre, et on le met dans un endroit modérément échauffé; après le refroidissement, on sépare par la filtration le soufre qui ne s'est point dissous. Lorsqu'on a dégagé pendant très-long temps du chlore gazeux, il arrive quelquefois que tout le soufre est dissous et converti en acide sulfurique. Quand la liqueur séparée du soufre par la filtration exhale l'odeur du chlore libre, on la chauffe au contact de l'air jusqu'à ce qu'elle soit devenue inodore, puis on en précipite le mercure à l'aide d'une dissolution de chlorure stanneux.

La boule *e* ne contient que le chlorure de cuivre: on ne peut pas calculer la quantité du cuivre d'après le poids de ce sel, parce que celui-ci est un mélange de chlorure cuivrique et de chlorure cuivreux, en proportions non définies. Plus la chaleur employée pour chauffer la boule a été forte, et plus le chlorure cuivreux est abondant. On plonge le tube de verre, avec la boule *e*, dans de l'eau à laquelle on a ajouté de l'acide hydrochlorique, il se sépare d'abord du chlorure cuivreux, mais en chauffant la liqueur, ce sel ne tarde pas, sous l'influence de l'air, et en présence de l'acide hydrochlorique libre, à se convertir en chlorure cuivrique et à se dissoudre. On ajoute alors à la liqueur une dissolution de potasse pure, qui, avec l'assistance de la chaleur, précipite complètement l'oxide cuivrique.

On parvient de cette manière à connaître la quantité de mercure et de cuivre existants dans celle des sulfures métalliques qui a été mise en expérience, on calcule d'après cela la quantité des deux métaux dans la masse totale des sulfures métalliques qui ont été recueillis sur un filtre pesé.

Il est une autre manière plus simple de séparer l'oxide cuivrique des oxides du mercure, quand ces oxides sont contenus dans des dissolutions. Cette méthode consiste à les précipiter tous deux à l'état de sulfures métalliques, par le moyen du gaz sulfide hydrique, à sécher les sulfures dans un endroit médiocrement échauffé, et à les faire rougir ensuite dans une cornue; le sulfure de mercure se volatilise, avec une partie du soufre que contient le sulfure cuivrique, il reste du sulfure cuivreux, qu'on laisse refroidir autant que possible à l'abri du contact de l'air, qu'on pèse ensuite, et d'après lequel on calcule la quantité du cuivre. Mais la quantité du sulfure de mercure est difficile à déterminer dans ce cas, ce qui fait qu'on doit donner la préférence à l'autre méthode, quoiqu'elle soit moins simple.

Si les deux oxides sont à l'état sec, et qu'il ne se trouve pas d'autres substances avec eux, on peut très-aisément découvrir la quantité d'oxide cuivrique existante dans le mélange, en prenant une quantité de ce dernier dont on connaisse le poids, et le faisant rougir dans un creuset de platine; l'oxide cuivrique reste, tandis que l'oxide mercurique se volatilise à l'état de mercure et d'oxygène; on peut en déterminer la quantité d'après la perte.

Manière de séparer les oxides du mercure de l'oxide plombique. — L'oxide plombique peut être séparé des oxides du mercure par la même méthode que celle qu'on emploie pour dégager ces derniers de l'oxide cuivrique. Cette méthode mérite incontestablement la préférence sur celle qui consiste à se servir de l'acide sulfurique pour séparer l'oxide plombique des oxides du mercure. Quand les oxides des deux métaux ont été précipités de la dissolution étendue par le gaz sulfide hydrique, on n'a pas besoin de dessécher le précipité dans le vide; la dessiccation peut s'opérer à l'air, parce que le sulfure de plomb et le sulfure de mercure ne s'oxident point au contact de ce dernier, comme il arrive au sulfure de cuivre. En décomposant le sulfure de plomb et le sulfure de mercure par le chlore, il faut veiller à ce que la boule *e* soit chauffée seulement d'une manière très-douce, parce qu'une chaleur trop forte exposerait à ce qu'un peu de chlorure plombique se volatilisât avec le chlorure mercurique.

On peut déjà, d'après le poids du chlorure plombique qui se produit, déterminer la quantité de l'oxide plombique contenu dans la combinaison analysée, ce qui n'est point praticable pour le chlorure de cuivre. On coupe la portion du tube de verre dans laquelle le chlorure mercurique s'est sublimé, puis on pèse la boule *e*, avec le chlorure plombique qui s'y trouve. On dissout alors ce dernier, et l'on pèse de nouveau la boule vide, quand elle est sèche, afin de connaître le poids du chlorure plombique, d'après lequel on calcule celui de l'oxide plombique.

Lorsqu'il s'agit d'analyser une combinaison sèche d'oxide mercurique avec un oxide quelconque de plomb, l'analyse peut encore être exécutée d'une manière plus facile. On verse de l'acide hydrochlorique sur la combinaison, et on chauffe le tout, ce qui donne naissance à du chlorure plombique et à du chlorure mercurique. Pendant l'opération, du chlore se dégage, si la combinaison contenait un suroxide de plomb et non de l'oxide plombique ordinaire. On volatilise ensuite, à une très-douce chaleur, l'acide hydrochlorique en excès, et on traite le résidu par l'alcool, qui dissout le chlorure mercurique, en laissant le chlorure plombique. On réunit celui-ci sur un filtre pesé, on le lave avec de l'alcool, on le fait sécher et on le pèse. Quant à la dissolution alcoolique du chlorure mercurique, on la mêle avec de l'eau, on dissipe l'alcool en chauffant doucement la liqueur, et on précipite ensuite le mercure par le chlorure stanneux.

Quand les oxides plombique et mercurique sont combinés, dans une dissolution, avec un oxide susceptible d'être expulsé par l'acide hydrochlorique, cette méthode peut également être mise en usage. On verse de l'acide hydrochlorique dans la dissolution, on évapore jusqu'à siccité, et on traite le résidu par l'alcool.

Manière de séparer les oxides du mercure de l'oxide bismuthique et de l'oxide cadmique. — On ne connaît pas de méthode certaine pour séparer exactement les oxides bismuthique et cadmique des oxides du mercure, ou le bismuth et le cadmium métalliques du mercure. Comme ces deux oxides ne sont point réduits par le chlorure stanneux, ni par l'acide phosphoreux, on pourrait déterminer de cette manière l'oxide mercurique dans la substance à analyser. En pareil cas, l'acide phosphoreux est préférable au chlorure stanneux, parce qu'on peut, à l'aide du gaz sulfide hydrique, précipiter les oxides bismuthique et cadmique de la liqueur séparée par la filtration du mercure réduit, et les déterminer ensuite par les moyens qui ont été indiqués précédemment.

Manière de séparer les oxides du mercure des oxides d'urane, de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse, des terres et des alcalis. — Que le mercure soit à l'état d'oxide mercureux, d'oxide mercurique, ou de chlorure dans ses dissolutions, il peut en être précipité complétement par le gaz sulfide hydrique, lors même que la liqueur est acide. Ce moyen peut donc être employé pour séparer les oxides du mercure des oxides d'urane, de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse, ainsi que des terres et des alcalis, ces dernières substances n'étant pas précipitables d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique.

Si l'on opère sur des dissolutions d'oxide mercureux, il se produit sur-le-champ un précipité noir de sulfure de mercure, mais les dissolutions d'oxide et de chlorure mercurique-

ne donnent du sulfure de mercure pur et noir qu'après qu'on y a fait passer pendant longtemps du gaz sulfide hydrique ; dans les premiers moments, il se forme des combinaisons du sel mercurique avec du sulfure de mercure, qui ont une couleur blanche, mais qu'une plus grande quantité de gaz sulfide hydrique convertit complètement en sulfure de mercure.

Quand on est certain que la dissolution contenait seulement de l'oxide ou du chlorure mercurique, et qu'il ne s'y trouvait pas d'oxide mercureux, on peut très-bien calculer la quantité du mercure d'après celle qu'on a obtenue de sulfure de mercure, mais il faut aussi pour cela que la dissolution ne contienne pas non plus d'oxide ferrique, dont la présence ferait que du soufre se séparerait avec le sulfure de mercure. On réunit sur un filtre pesé le sulfure de mercure que l'on a obtenu, et on le fait sécher à une très douce chaleur jusqu'à ce qu'après plusieurs pesées successives son poids ne diminue plus.

Le sulfure de mercure au minimum de sulfuration que le gaz sulfide hydrique précipite des dissolutions mercureuses, ne peut point être déterminé avec la même exactitude, parce qu'il suffit déjà d'une très-douce chaleur pour en décomposer une partie, qui se convertit en sulfure au maximum et en mercure, et, comme le mercure métallique est volatilisable à une chaleur fort peu élevée, le précipité de sulfure au minimum perd toujours une partie de son poids pendant la dessiccation, quelque faible que soit la chaleur qu'on emploie pour cela.

Quand on n'est pas positivement certain d'avoir obtenu, par le gaz sulfide hydrique, du sulfure de mercure au maximum et pur, ou quand on ne veut pas déterminer la quantité de mercure d'après le poids de ce sulfure, il faut le soumettre lui-même à une analyse.

La meilleure méthode que l'on puisse adopter pour cela, est la suivante. On réunit le sulfure de mercure sur un petit filtre dont le papier ne soit pas trop épais, et on le lave, puis on l'introduit, encore humide et avec le filtre, dans un flacon assez grand, dont l'ouverture doit être un peu large, mais cependant susceptible de recevoir un bouchon de verre. On verse alors dessus de l'acide hydrochlorique peu étendu seulement, et en suffisante quantité pour remplir environ un douzième de la capacité du flacon, puis on fait passer à travers la liqueur un courant lent de chlore, qui peu à peu décompose complètement le sulfure de mercure. Le mercure se combine avec le chlore, et forme du chlorure mercurique, qui reste en dissolution dans la liqueur, tandis qu'une portion du soufre se convertit en acide sulfurique, une autre portion de ce soufre reste sans se dissoudre, et ne se dissoudrait que si l'on continuait encore pendant long-temps à faire passer du gaz chlore dans la liqueur ; mais on arrête le dégagement du gaz dès que le soufre non dissous a acquis une couleur jaune, on retire le tube à dégagement de la liqueur, on le lave soigneusement avec de l'eau, et l'on fait digérer le vase à une très douce chaleur, ce qui dissipe le chlore libre. Après le refroidissement, on sépare la liqueur du soufre par la filtration, et on lave ce dernier, puis on verse du chlorure stanneux dans la liqueur filtrée, pour réduire le mercure.

On peut aussi employer cette méthode lorsqu'une liqueur dans laquelle il y a du mercure, contient une grande quantité d'acide nitrique, ce qui, comme il a déjà été dit précédemment, rend la détermination immédiate par le chlorure stanneux inexacte. On fait alors passer du gaz sulfide hydrique à travers la dissolution, et le sulfure de mercure ainsi obtenu est traité de la manière qui a été tracée plus haut.

Quand on opère sur des liqueurs neutres ou alcalines, le mercure peut aussi en être précipité complètement, mais à froid seulement, par le sulfhydrate ammonique, sans quoi à froid un excès du réactif redissolvait le sulfure de mercure. Cependant il est à propos de traiter le sulfure de mercure obtenu de cette manière, par le chlore, afin de le convertir en chlorure mercurique, qu'on réduit ensuite par le chlorure stanneux, afin de déterminer la quantité du mercure. On arrive à un résultat moins exact, en calculant cette quantité d'après le poids du sulfure.

Détermination des quantités d'oxide mercurique et d'oxide mercureux, quand ces deux oxides existent ensemble. — Si une dissolution contient à la fois de l'oxide mercureux et de l'oxide mercurique, et qu'on ait à déterminer les quantités respectives de ces deux oxides, on ajoute à la liqueur, qu'il faut étendre de beaucoup d'eau, surtout quand elle est acide, de l'acide hydrochlorique, qui précipite l'oxide mercureux à l'état de chlorure mercureux. On recueille ce sel sur un filtre pesé, on le fait sécher à une chaleur extrêmement douce, jusqu'à ce qu'il ne diminue plus de poids, on le pèse, et, d'après son poids, on calcule la quantité de l'oxide mercureux. Prenant alors la liqueur qui en a été séparée par la filtration, on précipite l'oxide mercurique qu'elle contient, d'après l'une des méthodes qui ont été décrites précédemment, et le mercure que l'on obtient sert à calculer la quantité de l'oxide mercurique qui existait dans la dissolution.

En précipitant le chlorure mercureux, il faut avoir la précaution d'ajouter une très-grande quantité d'eau à la liqueur, surtout quand elle contient de l'acide nitrique, parce qu'autrement une petite quantité de chlorure mercureux pourrait se convertir en chlorure mercurique. On doit en outre avoir soin de ne pas filtrer sur-le-champ le chlorure mercureux qui s'est produit, et de n'en opérer la filtration qu'au bout de quelque temps, mais ce qu'il importe surtout, c'est d'éviter l'emploi de la chaleur, parce qu'il suffit de l'influence de cette dernière pour que l'oxide hydrochlorique soit convertisse

le chlorure mercureux en chlorure mercurique, ce qui s'accompagne de la mise en liberté d'une certaine quantité de mercure métallique.

Si la substance qui contient de l'oxide mercureux et de l'oxide mercurique est insoluble dans l'eau, on la traite à froid par de l'acide hydrochlorique très-étendu, qui, dans la plupart des cas, laisse l'oxide mercureux à l'état de chlorure mercureux, sans le dissoudre, tandis qu'il dissout l'oxide mercurique à l'état de chlorure mercurique, on réduit ensuite le mercure de la dissolution. Lorsque au contraire la substance insoluble dans l'eau contient de l'acide nitrique, il est bon de commencer par la dissoudre dans de l'acide nitrique fort étendu, après quoi on ajoute de l'acide hydrochlorique à la dissolution. Si l'on mettait cet acide, même étendu, en contact avec la substance insoluble qui contient de l'acide nitrique, il pourrait arriver alors qu'un peu de chlorure mercureux fût transformé en chlorure mercurique et dissous.

XXVI. RHODIUM.

Détermination du rhodium. — Lorsque le rhodium se trouve à l'état d'oxide ou de chlorure rhodique dans une dissolution, la meilleure manière de la déterminer consiste, d'après *Berzélius* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XIII, S. 454), à verser une dissolution de carbonate sodique en excès dans la liqueur, à dessécher cette dernière, et à faire rougir le résidu sec dans un creuset de platine. Après qu'on l'a traité ensuite par l'eau, il reste de l'oxide rhodique, qu'on réunit sur un filtre, et qu'on lave d'abord avec de l'acide hydrochlorique, puis avec de l'eau, on le calcine avec le filtre, et on le réduit par le gaz hydrogène, qui en opère aisément la réduction. On pèse le métal ainsi obtenu. Cette réduction par le gaz hydrogène peut être exécutée de la même manière que celle de l'oxide cobaltique, qui a été décrite p. 267. Elle s'accomplit d'autant plus facilement, qu'à peine exige-t-elle l'emploi de la chaleur.

Il est difficile de séparer le rhodium d'autres métaux avec lesquels il peut se trouver uni dans des dissolutions, parce que le gaz sulfide hydrique ne le précipite pas d'une manière complète, mais seulement pour la plus grande partie. Il y a peu de substances parmi celles qui ont été précédemment passées en revue, avec lesquelles on le rencontre combiné dans la nature, aussi n'est-il pas nécessaire d'indiquer ici les moyens à l'aide desquels on parviendrait à le séparer de toutes ces substances. Le rhodium n'existe que dans les minerais de platine, nous verrons plus loin, en parlant du platine, comment on doit s'y prendre pour le séparer des métaux contenus dans ces minerais.

Manière de séparer le rhodium de plusieurs autres métaux. — Le rhodium, à l'état métallique, étant insoluble même dans l'eau régale, on pourrait recourir aux acides simples pour le séparer d'autres métaux. Cependant les alliages dont il fait partie le contiennent fort souvent dans un état tel qu'il suffit de ces acides simples pour le dissoudre en même temps que les autres métaux, et qu'en certaines circonstances il s'oppose à ce que ceux-ci soient complétement dissous.

Lorsqu'on veut le dissoudre aisément, on se sert, d'après *Berzélius* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XIII, S. 462), de bisulfate potassique, avec lequel il est susceptible d'être en fusion. Le rhodium se dissout dans ce sel, par l'action de la chaleur rouge, avec dégagement d'acide sulfureux, mais la dissolution s'opère avec lenteur, et elle exige qu'on ait soin, pendant qu'elle a lieu, de mettre sur le creuset en platine un couvercle qui ferme bien, afin que l'excès d'acide ait de la peine à se dissiper. Dès qu'en retirant le couvercle la masse saline se fige et cristallise à la surface, on ôte le creuset du feu, et on le laisse refroidir; puis on épuise le sel par l'eau bouillante, et l'on traite ce que celle-ci a refusé de dissoudre, avec une nouvelle quantité de bisulfate potassique. Quand le sel fondu contient peu de rhodium, il est rouge et transparent; mais lorsqu'il en est presque saturé, il a une teinte foncée et noire. Après le refroidissement, il est coloré en jaune foncé ou en jaune clair, suivant que la quantité de métal qui s'y trouve contenue est plus ou moins considérable. L'eau froide le dissout avec lenteur, mais il se dissout facilement dans l'eau chaude: la dissolution est jaune.

Tant que le sel continue à se colorer, il faut réitérer la fusion. Pour ne pas être obligé d'employer des quantités trop considérables de bisulfate potassique, on peut, quand ce sel paraît avoir perdu la plus grande partie de son acide libre, y ajouter des quantités pesées d'acide sulfurique distillé, chauffer le tout avec circonspection, jusqu'à ce que l'eau de l'acide soit dissipée, et ensuite continuer la fusion. Ce qui reste sans se dissoudre doit être traité de la même manière, jusqu'au moment où, par le défaut de coloration du flux, on a acquis la conviction que le sel ne s'empare plus d'aucune parcelle de rhodium.

En suivant cette marche, on peut séparer le rhodium des métaux qui étaient contenus avec lui, et qui ne sont point attaqués par le bisulfate potassique.

Manière de séparer le rhodium du cuivre. — Lorsqu'une dissolution contient du rhodium et du cuivre, on s'y prend de la manière suivante, d'après *Berzélius*, pour séparer ces deux métaux l'un de l'autre. On verse la liqueur dans un flacon bouché à l'émeri, et on y fait passer du gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce qu'elle en soit saturée. Alors on bouche le flacon, et on le laisse en repos pendant douze heures, dans un endroit échauffé. Au bout de ce laps de temps écoulé, le sulfure de cuivre est complétement, et le sulfure de rhodium en grande partie précipité. On filtre la liqueur; on la chauffe et on l'éva-

pore, ce qui fait qu'elle donne encore du sulfure de rhodium, qu'on ajoute aux autres sulfures métalliques. Ceux-ci sont alors grillés, tandis qu'ils sont encore humides, dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux. Le grillage terminé, on verse de l'acide hydrochlorique concentré sur la masse, l'acide se colore en vert, parce qu'il s'y dissout du sous-sulfate cuivrique, tandis qu'il reste de l'oxide rhodique. On verse de la dissolution de potasse dans la liqueur, pour en précipiter l'oxide cuivrique.

La liqueur qu'on a séparée des sulfures métalliques par la filtration contient encore un peu de rhodium. Après l'avoir débarrassée du sulfide hydrique, en la faisant chauffer, on en obtient le rhodium, au moyen du carbonate sodique, par le procédé qui a été indiqué plus haut. Quant à l'oxide rhodique obtenu, on le réduit à l'aide du gaz hydrogène, et l'on pèse le rhodium métallique.

Manière de séparer le rhodium du fer. — Le rhodium peut se rencontrer non-seulement uni à du cuivre, mais encore combiné avec du fer, puisqu'on s'en est servi dans ces derniers temps pour l'allier en petite quantité avec l'acier : Voici comment on s'y prend, d'après *Berzélius*, pour le séparer du fer. On fait passer du gaz sulfide hydrique dans la dissolution acide, pour en précipiter la plus grande partie du rhodium à l'état de sulfure, que l'on grille, et que l'on convertit ainsi en oxide rhodique. La liqueur séparée de ce dernier par la filtration est mêlée et chauffée avec de l'acide nitrique, ce qui transforme l'oxide ferreux en oxide ferrique. On précipite celui-ci par l'ammoniaque, on le lave, on le fait rougir et on le pèse. L'oxide ferrique ainsi obtenu contient encore de l'oxide de rhodium, et dans un état tel, qu'il est dissous en même temps que l'oxide ferrique par l'acide hydrochlorique. On réduit l'oxide ferrique au moyen du gaz hydrogène, et on dissout le métal dans de l'acide hydrochlorique, qu'il faut avoir soin de chauffer sur la fin. De cette manière, la petite quantité de rhodium reste dans un état que l'on ne connaît point encore, cependant elle se convertit en oxide rhodique lorsqu'on la fait rougir à l'air. On en déduit le poids de celui de l'oxide ferrique, et l'on calcule d'après cela la quantité du fer.

La liqueur précipitée par l'ammoniaque, contenant encore un peu de rhodium. On obtient celui-ci en ajoutant une suffisante quantité de carbonate sodique à la dissolution, évaporant jusqu'à siccité, faisant rougir le résidu, et le traitant par l'eau chaude : il reste de l'oxide rhodique, qui ne se dissout point. Les diverses quantités d'oxide rhodique sont réunies ensemble et réduites avec du gaz hydrogène.

Manière de séparer le rhodium des métaux des alcalis. — Lorsque du rhodium est combiné, à l'état de chlorure rhodique avec des chlorures alcalins, et qu'on veut le séparer quantitativement des métaux de ces derniers sels, on y parvient sans peine, d'après *Berzélius* (*Poggendorff's* Annal., Bd. XIII, S. 430), en adoptant la méthode suivante : On prend un poids quelconque des chlorures métalliques, on l'introduit dans un appareil semblable à celui qui est représenté Pl. II, fig. 2, et on le chauffe, en faisant arriver dessus du gaz hydrogène, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs blanches lorsqu'on présente un tube de verre trempé dans l'ammoniaque à l'extrémité de l'appareil par laquelle s'échappe le gaz hydrogène. On pèse ensuite la boule de verre dans laquelle a été mis le sel dont on veut faire l'analyse, on dissout ce sel dans de l'eau, on filtre le rhodium réduit, on le sèche, on le fait rougir au milieu d'un courant de gaz hydrogène, et on le pèse. La liqueur filtrée, qui tient en dissolution le chlorure alcalin, est évaporée jusqu'à siccité ; on chauffe le résidu, et on le pèse.

XXVII. PALLADIUM.

Détermination du palladium. — La meilleure méthode, suivant *Wollaston*, pour précipiter le palladium de ses dissolutions, consiste à employer une solution de cyanure mercurique. Si la liqueur ne contient que peu de palladium, le précipité déterminé par le cyanure mercurique ne se manifeste pas sur-le-champ, la liqueur ne se trouble qu'au bout de quelque temps, et elle donne un précipité jaune clair, qui devient d'un gris jaune après qu'il est sec. On fait rougir ce précipité, il reste du palladium métallique, dont on détermine la quantité. Le palladium bleuit bien par l'effet de la calcination, mais son poids n'augmente pas pour cela d'une manière appréciable. Il est nécessaire, dans cette opération, de neutraliser la dissolution par du carbonate sodique, lorsqu'elle est acide.

Quand on doit précipiter du palladium, par le cyanure mercurique, d'une dissolution qui contient de l'alcool, il est nécessaire de commencer par bien se convaincre que la liqueur ne renferme pas d'autres métaux. Car la solution du cyanure mercurique détermine, dans les dissolutions de quelques autres métaux, par exemple du platine, de l'or, etc., lorsqu'elles contiennent de l'alcool, qu'on la laisse long temps en contact avec elles, et qu'on chauffe le tout, des précipités qui ont quelque ressemblance avec celui de cyanure palladique, et qu'on pourrait confondre avec ce dernier.

Manière de séparer le palladium du fer et d'autres métaux. — Le palladium est précipitable de ses dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, ce qui permet de le séparer aisément du fer et d'autres métaux que ce gaz ne précipite point de dissolutions acides. Le sulfure de palladium qui se produit de cette manière est converti par le grillage en sous-sulfate palladi-

que, puis dissous dans de l'acide hydrochlorique; on neutralise cette dissolution avec de la soude, et en y versant du cyanure mercurique, on précipite le palladium à l'état de cyanure palladique, qu'on fait rougir.

Manière de séparer le palladium du cuivre. — Le palladium peut, à l'aide du gaz sulfide hydrique, mais surtout au moyen du cyanure mercurique, être séparé de presque tous les métaux susceptibles de se rencontrer avec lui dans des dissolutions, le cuivre excepté. On le trouve avec ce dernier métal dans le platine impur, et pour l'en dégager, on emploie, d'après *Berzélius* (*Poggendorff's Annal.*, Bd. XIII, S. 461), la méthode qui suit. On précipite les deux métaux, à l'état de sulfures métalliques, en faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la dissolution acide, et l'on grille ces sulfures encore humides, avec le filtre, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux. De cette manière, ils se convertissent en sous-sulfates cuivrique et palladique, qu'on dissout dans de l'acide hydrochlorique. La dissolution est mêlée avec du chlorure potassique et avec de l'acide nitrique, puis évaporée à siccité; on obtient ainsi une masse saline de couleur foncée, qui contient du chlorure potassique, du chlorure cuivrico-potassique et du chlorure palladico-potassique. Les deux premiers de ces sels sont extraits par de l'alcool à 0,833, et le sel palladique, qui est insoluble dans ce menstrue, reste seul; on le réunit sur un filtre pesé, et on le lave avec de l'alcool, puis on le fait sécher, et on le pèse. Il contient 28,84 pour cent de palladium. On peut aussi dissoudre la masse saline dans de l'eau bouillante, précipiter par le cyanure mercurique, et déterminer de cette manière la quantité du palladium; mais cette méthode est plus compliquée. Cependant elle mérite la préférence quand on a trop de chlorure potassique à extraire par l'alcool.

La dissolution spiritueuse du sel cuivrique contient une trace de palladium, que l'on peut néanmoins négliger. On évapore cette liqueur, pour volatiliser l'alcool, et l'on dissout la masse saline dans de l'eau, de laquelle on précipite ensuite, par la dissolution de potasse, l'oxide cuivrique, dont on détermine la quantité.

Manière de séparer le palladium des métaux des alcalis. — Si le palladium est combiné, à l'état de chlorure, avec des chlorures alcalins, dont on doive le séparer quantitativement, on s'y prend de même que pour séparer le chlorure rhodique des chlorures alcalins (p. 290). Cependant le palladium peut être rougi à l'air, et il n'exige pas que l'opération se fasse dans une atmosphère de gaz hydrogène.

XXVIII. IRIDIUM.

Détermination de l'iridium. — On peut recourir au procédé suivant pour précipiter l'iridium de ses dissolutions, et en même temps le séparer de presque tous les autres oxides métalliques dont il a été parlé précédemment. On concentre la dissolution, on y ajoute une solution concentrée de chlorure potassique ou de chlorure ammonique, puis on y verse de l'alcool très fort, de manière qu'elle contienne environ soixante pour cent de son volume d'alcool. Par là se trouvent précipités du chlorure iridico-potassique ou iridico-ammonique, insoluble dans l'alcool, qui l'est complètement lorsque la liqueur contient un léger excès de chlorure potassique ou de chlorure ammonique. On lave le précipité avec de l'esprit de vin. Si l'on veut déterminer l'iridium dans le sel double qui s'est formé, et que ce dernier ait été précipité par du chlorure potassique, on le traite par le gaz hydrogène, en suivant la même marche qu'à l'égard du chlorure rhodico-potassique (p. 290). Quand le sel double a été précipité par du chlorure ammonique, la réduction laisse de suite de l'iridium métallique, dont on détermine la quantité; il se dégage du chlorure ammonique et du gaz chloride hydrique.

Manière de séparer l'iridium d'autres métaux. — L'iridium peut être complètement précipité par le gaz sulfide hydrique de ses dissolutions, lorsque celles-ci ont été rendues acides. Il se produit alors des degrés de sulfuration du métal correspondant à ceux d'oxidation qui existent dans la liqueur. Ces sulfures sont d'un brun foncé ou presque noir, et ils ressemblent parfaitement à ceux que l'on obtient du platine, du palladium et du rhodium. Ils ne deviennent point acides par la dessiccation. On parvient aisément, au moyen du gaz sulfide hydrique, à séparer l'iridium de substances que ce réactif ne précipite point d'une dissolution acide. Le sulfure d'iridium qui a été produit se dissout dans l'acide nitrique, à froid, sans laisser de résidu, et quand la dissolution est concentrée, on peut l'en précipiter en ajoutant de l'acide hydrochlorique, du chlorure potassique ou du chlorure ammonique, et de l'alcool.

Comme le sulfure d'iridium se dissout aussi dans le sulfhydrate ammonique, on pourrait employer ce réactif pour séparer l'iridium de plusieurs oxides métalliques dont les sulfures n'y sont point solubles. Précipité d'une dissolution de ce genre par un acide, le sulfure d'iridium est, d'après *Berzélius*, soluble jusqu'à un certain point dans l'eau, à laquelle il communique une couleur rouge brune, de manière qu'après la filtration de la liqueur acide, l'eau de lavage se colore fortement. Cependant un grand excès d'acide s'oppose à la solubilité de l'iridium; c'est pourquoi, lorsqu'on évapore la liqueur, la portion dissoute se sépare à mesure que l'acide devient plus concentré, quoique tout ne se précipite point. Une petite quantité d'acide nitrique dans la liqueur oxide ensuite le sulfure d'iridium, tandis qu'on évapore la liqueur, et le transforme en sulfate iridique.

XXIX. OSMIUM.

Détermination de l'osmium. — La détermination quantitative de l'osmium présente beaucoup de difficultés, à cause de la volatilité de l'acide osmique.

S'il se trouve de l'osmium métallique dans une combinaison dont on ait l'analyse à faire, et que cette combinaison soit susceptible de se dissoudre complètement dans l'eau régale, on opère la dissolution dans une cornue de verre, à laquelle un récipient est adapté, vient-on ensuite à retirer l'acide par la distillation, en ayant soin de rafraîchir le récipient, après l'opération, la totalité de l'osmium se trouve dans le produit que renferme le récipient.

On peut s'y prendre de plusieurs manières pour en déterminer la quantité. Si cette quantité est très faible, le mieux, d'après *Berzélius* (*Poggendorff's* Annal., Bd. XIII, S. 565), est d'étendre d'eau la liqueur distillée, et de la saturer avec de l'ammoniaque ou avec un autre alcali, en laissant encore prédominer un peu l'acide. On verse le liquide dans un flacon susceptible d'être bouché, et dont il puisse remplir la presque totalité, puis on y fait passer un courant de gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce que celui-ci y soit en excès. Ensuite on bouche le flacon, et on le laisse tranquille jusqu'à ce que le sulfure d'osmium se soit déposé, ce qui demande souvent plusieurs jours. On décante alors le liquide clair, ou on l'enlève avec une pipette, on met le sulfure sur un filtre pesé, on le lave, on le fait sécher et on le pèse. Il contient moins d'osmium qu'il n'en devrait rigoureusement contenir, parce qu'il retient de l'humidité et qu'il s'oxide un peu en séchant. La quantité de l'osmium est d'environ 50 à 52 centièmes.

Mais quand la quantité d'osmium est considérable dans une liqueur, le mieux est, d'après *Berzélius*, de la précipiter par du mercure, après avoir ajouté à la dissolution assez d'acide hydrochlorique pour que ce dernier métal puisse se combiner avec le chlore. Il se produit alors un précipité qui consiste en chlorure mercureux, en un amalgame pulvérulent de mercure et d'osmium, et en mercure chargé de très-peu d'osmium. On fait chauffer le tout dans une boule de verre aux deux côtés de laquelle sont soudés des tubes de verre, et on dirige dessus un courant de gaz hydrogène. Les vapeurs de mercure métallique et de chlorure mercureux suivent le gaz hydrogène, tandis que l'osmium reste sous la forme d'une poudre noire et poreuse, qui n'a point l'apparence métallique, mais qui l'acquiert quand on appuie dessus. On détermine le poids de cette poudre.

Il reste encore de l'osmium dans la liqueur qu'on a séparée du précipité. Le métal peut bien être précipité en la faisant digérer long-temps avec du mercure, mais l'opération ne marche ainsi qu'avec beaucoup de lenteur. Il vaut donc mieux saturer l'acide avec de l'ammoniaque, évaporer la liqueur à siccité, et chauffer la masse restante dans une cornue. Par l'action de la chaleur, l'ammoniaque décompose le sel osmique, et le mercure, s'il y en a, se volatilise avec le chlorure ammonique, sous la forme d'un sel double.

Manière de séparer l'osmium d'autres métaux et principalement de l'iridium. — La volatilité de l'acide osmique rend l'osmium très-facile à séparer des autres métaux qui peuvent l'accompagner, l'iridium excepté, avec lequel il forme un alliage particulier que l'on rencontre dans la nature. Ces deux métaux tiennent l'un à l'autre avec une opiniâtreté dont on peut à bon droit être surpris.

Woehler (*Poggendorff's* Annal., Bd. XXXI, S. 161), a proposé la méthode suivante pour extraire l'osmium et l'iridium des résidus de l'exploitation de la mine de platine et pour obtenir ces métaux exempts d'autres matières contenues dans les mêmes résidus. On mêle le résidu sans le broyer fin avec son poids de chlorure de sodium décrépité et réduit en poudre très-ténue. On introduit le mélange dans un tube de verre large et long, qu'on place dans un petit fourneau pareil à celui qui sert à brûler les substances organiques au moyen du deutoxide de cuivre, et que je décrirai par la suite (voir Pl. I, fig. 11), on fait communiquer l'une des extrémités du tube avec un appareil qui dégage du chlore, et à l'autre extrémité on adapte un petit ballon tubulé servant à recevoir l'acide osmique, et muni d'un tube de décharge qu'on conduit dans un vase rempli d'ammoniaque diluée dans laquelle se dissolvent les portions d'acide osmique non encore condensées. On met alors des charbons ardens sous le tube, de manière à l'échauffer dans toute sa longueur, et, quand le mélange a acquis une température voisine du rouge, on fait commencer le dégagement du chlore, dont le courant ne doit pas être trop rapide et qu'on dirige sur la masse sans la dessécher préalablement. Le gaz est absorbé avec une telle abondance et d'une manière si complète, qu'au commencement il n'en passe aucune bulle dans l'ammoniaque. L'opération est terminée quand les bulles non absorbées par le mélange deviennent nombreuses, ce qui arrive après deux heures environ, lorsqu'on opère sur une quantité de résidu d'à peu près 100 grammes.

Dans cette opération il se forme d'abord du chlorure sodico-iridique et du chlorure sodico-osmique, qui sont tous les deux solubles dans l'eau, tandis que le titanure de fer et d'autres matières, qui n'éprouvent point d'altération, restent insolubles. Mais il paraît que l'humidité du gaz chlore agit constamment sur le chlorure osmique de manière à le convertir d'une part en acide hydrochlorique et en acide osmique, et d'autre part en osmium réduit qui subit de nouveau l'action du gaz chlore. Ordinairement

on trouve aussi une certaine quantité de chlorure osmique vert foncé ou rouge dans la partie antérieure du tube. Ce qu'il y a de certain, c'est que la majeure partie de l'osmium se sépare à l'état d'acide osmique.

On réduit ensuite l'osmium contenu dans l'acide osmique, dans le chlorure osmique et dans la liqueur ammoniacale, de la manière qui a été décrite p. 302.

La matière renfermée dans le tube après le traitement par le chlore est légèrement frittée. En plongeant le tube tout entier dans un long cylindre rempli d'eau, la masse s'en détache aisément, et ce qu'elle contient de soluble se dissout. Le sel double iridique donne une dissolution brun-rouge foncée, qui exhale une forte odeur d'acide osmique provenant de la décomposition du chlorure osmique. On décante tout le liquide du résidu non attaqué, où l'on ne peut plus remarquer que les grandes paillettes d'osmiure iridique qui étaient contenues dans la matière d'essai. On soumet la liqueur décantée à la distillation pour en extraire l'acide osmique, en recueillant les vapeurs dans de l'ammoniaque diluée. Quand la moitié de la liqueur, et par conséquent la totalité de l'acide osmique a passé, on interrompt la distillation et on filtre la liqueur.

On fait ensuite évaporer la liqueur dans une capsule placée sur le feu et on la mêle peu à peu, à chaud, avec un excès de carbonate de soude qui y fait naître un précipité brun devenant noir bleuâtre par la concentration ultérieure du liquide. On fait rougir faiblement le résidu noir et sec pour l'arroser avec de l'eau chaude après le refroidissement. Il reste alors une poudre qui est noire comme du charbon et qui consiste principalement en oxyde iridique. On la lave et on la fait sécher. On jette la dissolution saline séparée de cette poudre par la filtration; car elle ne contient que du chlorure de sodium et du carbonate de soude avec une petite quantité de chromate alcalin qui la colore en jaune.

L'oxyde iridique contient, entre autres substances, du deutoxyde de fer, et une petite quantité d'osmium dont l'élimination exigerait un traitement particulier. On l'introduit dans un tube de verre à travers lequel on fait passer un courant de gaz hydrogène. D'ordinaire il entre spontanément en incandescence et il se réduit sans l'application de la chaleur extérieure. Mais on est plus sûr de réussir en chauffant le tube et en maintenant l'oxyde à une température rouge faible dans le gaz hydrogène, tant qu'il se forme encore de l'eau.

L'iridium métallique obtenu de cette manière est une poudre noire. Il contient beaucoup de soude qui était combinée chimiquement avec l'oxyde iridique et qu'on peut maintenant extraire au moyen de l'eau. On l'arrose avec de l'acide hydrochlorique concentré, et on l'y laisse digérer pour le débarrasser du fer.

Cependant un premier traitement n'épuise pas le résidu de la mine de platine. Il faut, après l'avoir mêlé avec la moitié de son poids de chlorure sodique, le soumettre encore quelquefois à la même série d'opérations.

La meilleure méthode d'exécuter l'analyse extrêmement difficile de cette combinaison, est celle que *Berzelius* a proposée (*Poggendorff's Annalen Bd. XIII S. 464*). Il faut d'abord commencer par pulvériser la substance. Elle forme des grains plus ou moins volumineux, qui sont très-durs et ont beaucoup de solidité. On ne saurait les broyer dans un mortier de pierre, qui ne permettrait pas qu'on leur donnât des coups de pilon assez forts. Le mieux est d'employer un mortier en acier, ou un anneau sur une plaque d'acier. La dureté des grains est si considérable, que quand les coups sont assez forts, ils s'enfoncent dans l'acier et y demeurent retenus. On les brise ainsi autant que possible, et ensuite on les réduit en une poudre assez fine pour qu'elle puisse s'étaler sur la main comme du graphite. Après qu'on a brisé les morceaux, la pulvérisation s'exécute avec assez de facilité. Il ne faut pas ménager le broiement, parce que la poudre fine se décompose avec promptitude, tandis qu'une autre plus grossière n'est attaquée que faiblement.

On fait bouillir cette poudre avec de l'acide hydrochlorique, qui dissout le fer avec effervescence, on décante la dissolution de fer, et on lave bien la poudre, puis on la mêle avec une quantité égale ou un peu inférieure de la sienne de nitrate potassique qui vienne d'être fondu et qui par conséquent soit exempt d'eau. On introduit le mélange dans une petite cornue de porcelaine, garnie d'un récipient tubulé, d'où part un tube de dégagement qui va se rendre dans un flacon contenant de l'ammoniaque étendue. On chauffe la cornue, d'abord très-doucement, et en veillant à ce que le dégagement de gaz ne soit pas trop violent, parce qu'autrement la masse pourrait bien sortir de la cornue. Vers la fin, on augmente la chaleur, et on la pousse jusqu'au rouge blanc plein. Lorsqu'il ne se dégage plus de gaz, on laisse refroidir la cornue.

On traite ce qu'elle contient avec de l'eau froide, et l'on met la dissolution dans un flacon bouché à l'émeri, là on la mêle avec beaucoup d'acide hydrochlorique et d'acide nitrique, de manière qu'elle devienne fortement acide. Elle exhale alors une très-forte odeur d'osmium. La portion claire de cette liqueur est introduite dans une cornue et distillée, en a soin de bien luter les joints et de rafraîchir soigneusement le récipient. La portion non dissoute est également mêlée avec de l'acide hydrochlorique et de l'acide nitrique, et distillée dans une cornue à part; le produit contient aussi de l'osmium, et ce qui reste dans la cornue, de l'iridium, avec une certaine quantité d'osmium. Il faut ici séparer la portion claire de ce qui n'est point dissous, afin d'empêcher que la liqueur n'éclabousse en bouillant, ce qui pourrait aisément causer un

peu de la dissolution d'iridium dans le récipient. On ne doit pas filtrer la dissolution alcaline à travers du papier, parce que ce corps lui ferait subir une désoxigénation partielle, le papier serait coloré en vert par de l'oxide irideux, et la liqueur aurait une peine extrême à le traverser. On met l'acide nitrique en excès, afin qu'il détruise les chlorures doubles d'osmium, et qu'il transforme ce métal en acide osmique volatil.

Ce qui reste dans les deux cornues, après la distillation, est filtré, mêlé avec du chlorure potassique, et desséché pour dégager l'excès des acides hydrochlorique et nitrique. On mêle exactement la masse saline sèche avec du carbonate sodique, on chauffe le tout dans une cornue, de la même manière que précédemment, et on recueille l'oxide d'osmium qui peut se dégager, puis on dissout le sel dans de l'eau, qui laisse l'oxide iridique. Quelquefois il contient un peu de rhodium, qu'on extrait ensuite par la fusion avec du bisulfate potassique, en suivant la marche qui a été tracée plus haut, p. 299.

Après toutes ces opérations, l'iridium retient cependant encore une certaine quantité d'osmium, qui y adhère avec beaucoup d'opiniâtreté. On peut l'en séparer en réduisant les deux métaux avec du gaz hydrogène, à une chaleur très-douce, et les tenant ensuite au rouge obscur à l'air libre, jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus d'odeur d'acide osmique. Il faut dans ce cas réduire et oxider l'iridium à plusieurs reprises successives, si l'on veut le débarrasser entièrement de l'osmium, ce à quoi on ne parvient néanmoins qu'avec beaucoup de difficulté et de lenteur. Lorsqu'on chauffe l'iridium trop fortement, jusqu'au rouge blanc, les deux métaux se réunissent de nouveau l'un avec l'autre, ils se resserrent sur eux-mêmes, et l'osmium cesse de brûler.

On détermine le poids de l'iridium après la réduction avec le gaz hydrogène. Quant à l'osmium, on le sépare de toutes les dissolutions qui en contiennent, et que l'on réunit ensemble, en suivant la marche qui a été indiquée précédemment. La petite quantité de ce métal dont l'oxide s'est volatilisé pendant qu'on faisait rougir l'iridium, se trouve d'après la différence qui existe entre le poids de l'oxide iridique contenant un peu d'osmium après la première réduction avec le gaz hydrogène, et celui du même oxide après la dernière calcination et la dernière réduction avec le gaz hydrogène.

Dans ce qui reste après que les minerais de platine ont été traités par l'eau régale, indépendamment des paillettes cristallines, brillantes et argentines, d'osmiure d'iridium, qui se rencontrent dans quelques minerais de platine de l'Oural, on trouve encore, d'après *Berzélius*, une multitude de grains arrondis, à surface inégale, qui sont moins riches en osmium que l'osmiure d'iridium cristallin. En analysant ces grains, on reconnaît qu'outre de l'osmium et de l'iridium, ils contiennent plusieurs substances, qui n'y sont à la vérité que mélangées, et n'en font pas partie essentielle, mais qui s'y trouvent mêlées de telle manière qu'on ne peut parvenir à les séparer par des moyens mécaniques. Ce sont de l'acide titanique, de l'acide silicique, de l'acide chromique, de l'oxide chromique, de la zircone et de l'oxide ferrique. Leur présence tient évidemment au chromure de fer, au titanure de fer et aux hyacinthes, qu'il est impossible de distinguer à l'œil des grains de l'osmiure d'iridium, et qu'on ne peut point non plus séparer par la lévigation.

Berzélius a proposé, pour analyser ces grains, une méthode différente de celle dont on vient de lire la description. Après avoir fondu la masse avec du nitrate potassique, on la mêle avec de l'eau, de manière que tout ce qui est sel se dissolve dans ce menstrue. On verse le mélange dans une cornue tubulée, où on le laisse s'éclaircir. On décante alors la portion dissoute. Le résidu est traité par une nouvelle quantité d'eau, que l'on décante également lorsqu'elle est devenue claire. Les liqueurs décantées contiennent du sulfate, du chromate, du silicate, du nitrite et un peu d'osmiate potassiques. En les distillant dans une cornue avec de l'acide hydrochlorique, on obtient tout l'osmium qui s'y trouve. Quant aux moyens de déterminer quantitativement les autres substances qui existent dans la dissolution, il n'en pourra être question que par la suite, quand nous traiterons de ces substances.

On mêle ce qui est resté dans la cornue tubulée sans se dissoudre avec de l'acide hydrochlorique, qui extrait toutes les portions encore solubles de ce résidu. On distille ensuite la liqueur au bain-marie, et l'on continue à agir ainsi jusqu'à ce qu'une petite portion de ce liquide qu'on retire par la tubulure de la cornue n'exhale plus la moindre odeur d'osmium. Le produit de la distillation est une dissolution d'acide osmique dans de l'eau qui contient un peu de chlore. Le résidu dans la cornue, traité avec une petite quantité d'eau, donne une liqueur d'un vert plus ou moins foncé, dont la couleur verte est due à du chlorure chromeux. Lorsqu'ensuite on lave le résidu non dissous avec de l'alcool faible, on parvient à enlever tout le chlorure chromeux, et il reste sur le filtre du chlorure iridico-potassique. La liqueur verte et le liquide spiritueux se troublent tous deux quand on les chauffe, après les avoir étendus d'eau. Il se précipite une poudre blanche, qui ressemble à de l'acide titanique, mais qui contient en même temps de l'acide silicique et de la zircone.

XXX. PLATINE.

Détermination du platine. — Un très-grand nombre de substances ont la propriété de précipiter le platine de sa dissolution à l'état mé-

tallique. Celle qu'il convient le mieux d'employer pour cela est le mercure ou la dissolution de nitrate mercureux. Le platine précipité contient du mercure, on le lave et on le sèche, puis on le fait rougir fortement et on le pèse. La meilleure méthode pour déterminer quantitativement le platine de ses dissolutions est la suivante. On concentre la dissolution acide de ce métal, on y verse ensuite une dissolution très-concentrée de chlorure ammonique, et on y ajoute assez d'alcool pour que le chlorure platinico-ammonique qui a été produit se précipite. On lave ce sel avec de l'alcool faible auquel on a ajouté un peu de dissolution de chlorure ammonique. Il n'est pas facile de déterminer la quantité du platine d'après le poids du précipité, parce que celui-ci peut contenir un excès de chlorure ammonique. C'est pourquoi on le fait rougir, opération après laquelle il reste du platine métallique, à l'état poreux, dont on détermine le poids.

Cependant il faut agir avec beaucoup de circonspection lorsqu'on calcine le sel double dans des analyses quantitatives, parce qu'il peut arriver que les vapeurs qui se dégagent entraînent mécaniquement avec elles un peu de platine très-divisé. Le mieux est d'exécuter cette calcination dans une petite cornue tarée, dont on tire le col à la lampe, après y avoir introduit le sel double et avoir déterminé par une seconde pesée quelle est la quantité de ce dernier sur laquelle on va opérer. Il ne faut néanmoins pas trop effiler le col, parce que le chlorure ammonique qui se sublime pourrait l'obstruer, ce qui serait le cause d'une explosion. En chauffant la cornue, on n'emploie d'abord qu'une faible chaleur, qu'on n'augmente que peu à peu, et qu'on pousse par degrés jusqu'au rouge. Il faut avoir soin, tandis que la cornue est rouge, de débarrasser autant que possible son col, au moyen d'une petite lampe à esprit de vin, du chlorure ammonique qui s'y accumule. Après le refroidissement, on coupe le col, on le lave avec de l'eau, on le fait sécher, et on le pèse avec la cornue.

La réduction peut se faire aussi, et mieux encore, au moyen du gaz hydrogène, dans un appareil semblable à celui dont on se sert pour opérer la réduction du chlorure rhodique (p. 290). Il se dégage alors de l'hydrochlorate d'ammoniaque et le platine élémentaire reste mieux et plus complétement, que par la calcination dans une cornue, ou dans un creuset de platine.

Le chlorure potassique précipite le platine plus complétement encore que ne le fait le chlorure ammonique. A la dissolution concentrée de platine dans l'eau régale, on ajoute assez d'alcool fort pour que la liqueur contienne environ soixante pour cent de son volume d'alcool, puis on y verse une dissolution aqueuse concentrée de chlorure potassique. On lave le précipité avec de l'esprit de vin contenant à peu près soixante pour cent de son volume d'alcool, et auquel on a ajouté une petite quantité d'une dissolution aqueuse concentrée de chlorure potassique. Ce précipité est plus facile à calciner sans perte, la calcination le convertit en un mélange de platine métallique et de chlorure potassique. On traite la masse rougie avec de l'eau, qui extrait le chlorure potassique, en laissant le platine, on fait rougir celui-ci, et on le pèse.

La réduction peut aussi se faire et mieux dans ce cas, par le moyen du gaz hydrogène, dans un appareil semblable à celui dont on se sert pour opérer la réduction du chlorure rhodico potassique (p. 290).

Manière de séparer le platine de plusieurs autres métaux. — En traitant convenablement l'oxide ou plutôt le chlorure platinique par le chlorure ammonique ou par le chlorure potassique, on parvient à le séparer d'un très-grand nombre de métaux dissous, particulièrement de tous ceux dont les chlorures sont solubles dans de l'alcool faible, comme, par exemple, le manganèse, le fer, le cobalt, le cuivre, le mercure, etc. Quoiqu'il se précipite bien un peu d'une autre combinaison métallique avec la combinaison de platine, cette petite quantité peut aisément être séparée du platine réduit, en faisant digérer ce dernier, après l'avoir fait rougir, avec de l'acide nitrique ou avec de l'acide hydrochlorique, acides qui ne l'attaquent ni l'un ni l'autre, quand ils ne sont pas réunis ensemble. Ainsi, par exemple, s'il s'était précipité un peu de chlorure de plomb avec la combinaison de platine, on pourrait la séparer du platine réduit soit au moyen de l'eau seulement, soit par la digestion avec de l'acide hydrochlorique étendu, s'il y en avait déjà une partie qui se fût convertie en oxide plombique.

Lorsque, pour séparer le platine de ces métaux, on l'a précipité par du chlorure potassique, on le lave, en suivant la méthode qui a été tracée précédemment, jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne précipite plus par le sulfhydrate ammonique.

Le gaz sulfide hydrique précipite le platine de ses dissolutions acides à l'état de sulfure; mais ce dernier s'oxide très-aisément à l'air. On pourrait cependant avoir recours à ce moyen pour séparer le platine d'oxides métalliques qui ne sont pas susceptibles d'être précipités d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique.

Lorsqu'on rend une dissolution de platine neutre ou alcaline, en y ajoutant de la soude, et qu'on y verse ensuite un excès de sulfhydrate ammonique, le sulfure de platine produit se dissout dans l'excès du réactif. On pourrait employer cette méthode pour le séparer de métaux dont les sulfures sont insolubles dans un excès de sulfhydrate ammonique. Cependant il vaut mieux, dans tous les cas, précipiter le platine à l'état de chlorure platinico potassique ou platinico-ammonique, et le séparer ainsi

d'autres oxides tenus en dissolution avec lui.

Au reste, quand du platine se présente combiné à l'état métallique avec quelques-uns des autres métaux dont il a déjà été parlé jusqu'ici, la méthode analytique la plus simple consisterait à traiter la combinaison par l'acide nitrique, qui oxiderait et dissoudrait tous les métaux, sans attaquer le platine. Cependant il faut remarquer à cette occasion que quand le platine est combiné avec d'autres métaux, il lui arrive très-souvent de se dissoudre en même temps qu'eux dans l'acide nitrique. Ainsi, par exemple, le platine et l'argent ne peuvent être séparés l'un de l'autre par l'acide nitrique, attendu que le premier se dissout en partie dans l'acide avec l'autre. Cependant on peut, au moyen de l'acide sulfurique concentré, opérer la séparation de l'argent et du platine. Lorsqu'on fait bouillir cet acide avec les métaux, l'argent seul est dissous à l'état de sulfate d'oxide d'argent, le platine reste indissous.

On pourrait aussi séparer le platine de l'argent, surtout lorsque l'alliage contient peu de ce dernier métal, en traitant l'échantillon à analyser par l'eau régale et en cherchant à précipiter l'argent à l'état de chlorure argentique.

Manière de séparer le platine de l'osmium, de l'iridium, du palladium, du rhodium, du cuivre et du fer. Analyse des minerais de platine qui existent dans la nature. — La séparation du platine et les métaux qui l'accompagnent dans ses minerais est hérissée de grandes difficultés, qu'il était réservé à *Berzélius* de lever (*Poggendorff's* Annal., Bd., XIII, S. 553). La méthode que ce chimiste prescrit pour analyser les minerais de platine est la suivante.

On commence par faire le triage des grains du minerai qui diffèrent des autres par leur aspect, et on examine ensuite si quelques-uns d'entre eux sont attirables à l'aimant. Outre les petites paillettes de fer natif que Osann (*Poggendorff's* Annalen, Bd. X, S. 313) y a découvertes, le sable platinifère contient souvent des combinaisons de fer et de platine, tous deux à l'état métallique, qui non-seulement sont attirées par l'aimant, mais même jouissent de la polarité. Ces grains ont une autre composition que ceux qui ne sont point magnétiques. On les extrait par le moyen du barreau aimanté, et on en détermine la quantité relative.

Ensuite on traite l'échantillon avec de l'acide hydrochlorique étendu. Le but de cet essai est d'enlever la croûte d'oxide ferrique qui couvre souvent les grains, et de dissoudre le fer métallique. Cela fait, on détermine la quantité du fer qui a été trouvé de cette manière dans l'échantillon.

Il ne faut pas faire rougir ce dernier sans l'avoir préalablement pesé, car ordinairement il se couvre, pendant l'opération, d'une pellicule d'oxide ferrique, qui augmente son poids. Il suffit de le sécher sur un bain de sable chaud.

Le plan de l'analyse proprement dite devrait varier suivant la quantité et la nature des principes constituans du minerai de platine; mais il reste le même pour tous ceux qu'on connaît jusqu'à présent, tant ceux qui proviennent d'Asie, que ceux qui arrivent d'Amérique, parce que tous contiennent les mêmes substances, seulement dans des proportions un peu différentes. Ces substances, rangées suivant l'ordre de leur quantité relative, sont du platine, du fer, de l'iridium, du cuivre, du rhodium, du palladium et de l'osmium. L'iridium et l'osmium existent dans les minerais de platine sous deux états différens, soit réellement alliés avec les autres métaux, soit seulement engagés dans leur masse sous la forme de petites particules d'osmiure d'iridium. Dans le premier cas, ils se dissolvent avec le platine, dans le second, ils restent sans se dissoudre, sous la forme de petites paillettes blanches et brillantes, qui sont si délicates et si légères, qu'on peut les étaler sur la peau. Lorsqu'il reste des grains plus gros d'osmiure d'iridium, c'est une preuve que le triage n'a pas été bien fait. Il peut quelquefois être important d'en déterminer la quantité relative; le meilleur moyen d'y parvenir est de dissoudre le reste.

On ne doit pas prendre une trop grande quantité de l'échantillon, cinq grammes sont déjà trop, et *Berzélius* regarde la quantité de deux grammes comme étant celle sur laquelle on opère avec le plus de commodité. Cependant, lorsqu'il s'agit de déterminer avec toute l'exactitude possible la proportion d'une substance qui n'existe qu'en très-petite quantité dans le minerai, il faut dissoudre davantage de ce dernier, et alors négliger toutes les substances autres que celle à laquelle on attache un intérêt particulier.

Berzélius opère la dissolution du minerai pesé au moyen de l'eau régale, dans une petite cornue de verre munie d'un récipient qu'on a soin de rafraîchir. L'acide qui distille pendant la dissolution, est jaune. Cette couleur ne provient pas seulement du chlore, elle tient aussi à des parties constituantes de la dissolution qui, pendant l'effervescence, ont été soulevées sous la forme d'un nuage peu épais, et que le dégagement de gaz oxide nitrique empêche de retomber dans la cornue. On trouve jusqu'à des paillettes d'osmiure d'iridium qui ont passé de cette manière dans le récipient. On distille l'acide jusqu'à ce que la liqueur ait acquis la consistance d'un sirop et qu'elle se fige par le refroidissement. On dissout la masse saline dans la plus petite quantité d'eau possible, et on décante la dissolution avec beaucoup de précaution. On reverse l'acide qui a passé à la distillation sur le résidu non dissous, et on distille de nouveau. Ce qui n'avait pas été dissous la première fois se dissout ordinairement celle-ci. On concentre également la liqueur jusqu'en consistance sirupeuse. Lorsque le produit de la distillation n'est pas incolore, il faut le soumettre à une nouvelle

distillation. Il contient ordinairement de l'acide osmique, dont un peu se perd en redistillant; mais cette quantité est en général très faible.

Le produit incolore est étendu d'eau et saturé, soit avec de l'ammoniaque, soit avec de l'hydrate calcique, si l'on trouve l'alcali volatil trop dispendieux; cependant il faut que l'acide reste un peu en excès. Cette saturation a pour but d'empêcher le gaz sulfide hydrique, avec lequel on précipite ensuite la liqueur, d'être décomposé par l'influence de l'acide. La précipitation doit être opérée dans un flacon qu'on puisse boucher et que la liqueur remplisse presque entièrement. Dès que la liqueur contient du gaz sulfide hydrique libre, on bouche le flacon, et on la laisse reposer, afin qu'elle s'éclaircisse, ce qui exige quelquefois un ou deux jours. On enlève la partie claire avec une pipette, on recueille le sulfure d'osmium sur un filtre pesé, on le lave, on le fait sécher, et on le pèse. D'après la théorie, le sulfure d'osmium ainsi obtenu devrait contenir 60.6 pour cent de métal, mais on ne l'obtient point exempt de soufre ni d'humidité, et il s'oxide aussi un peu en séchant. Après quelques essais sur des quantités pesées, *Berzélius* a trouvé que le sulfure provenant de l'expérience qui vient d'être rapportée contient 50 à 52 pour cent d'osmium (p. 292). Mais les quantités d'osmium sont ordinairement si faibles, qu'il importe peu pour l'analyse qu'on commette une erreur de quelques centièmes en calculant ce que la préparation contient de ce métal.

Relativement à la dissolution métallique, il arrive quelquefois qu'après qu'on a dissous la masse saline dans l'eau, la liqueur exhale l'odeur du chlore. Cet effet tient à la décomposition du chlorure palladique. Il faut alors faire digérer la dissolution jusqu'à ce que toute odeur de chlore ait disparu. S'il apparaissait un trouble, il serait dû à de l'oxide palladique qu'il faudrait alors dissoudre. On passe la dissolution à travers un filtre pesé, sur lequel restent les parties qui n'ont point été dissoutes. Ce résidu consiste en grains d'osmiure d'iridium, en paillettes de la même combinaison dont il a déjà été parlé plus haut, en grains de sable, etc., qu'il a été impossible de trier avant l'analyse. Quelquefois on obtient en outre une poudre noire, semblable à du charbon, qui tend à traverser le papier du filtre pendant le lavage. C'est de l'oxide iridique. On l'observe principalement lorsque l'eau régale contient trop d'acide nitrique; car alors, quand la dissolution saline se concentre, l'iridium s'oxide aux dépens de ce dernier acide, et du chlorure se dégage. De là résulte un inconvénient auquel il est difficile de parer, c'est qu'on ne peut pas séparer l'iridium de l'osmiure d'iridium, parce que les deux métaux sont insolubles dans toutes les liqueurs. Par conséquent, il faut, dès l'origine, prendre toutes les précautions nécessaires pour prévenir cet inconvénient.

La dissolution filtrée est mêlée avec le double de son volume d'alcool à 0,833, ce qui fait qu'elle contient environ 60 pour cent de son volume d'alcool. On y ajoute alors une dissolution aqueuse concentrée de chlorure potassique, jusqu'à ce que celle-ci n'y fasse plus naître de précipité. Le précipité est composé de chlorures platinico-potassique et iridico-potassique, contenant du chlorure rhodico-potassique et un peu de chlorure palladico-potassique, qui se précipitent à peu près de la même manière, comme aussi tous les cristaux entraînent avec eux un peu d'eau-mère. Le précipité est d'un beau jaune citrin, lorsqu'il ne s'y trouve pas d'iridium; dans le cas contraire, il offre toutes les nuances de rouge, depuis le jaune foncé jusqu'au rouge de cinabre. On le recueille sur un filtre, et on le lave avec de l'esprit à 60 pour cent d'alcool, auquel on a ajouté une petite quantité de dissolution concentrée de chlorure potassique. On continue le lavage jusqu'à ce que la liqueur qui passe à travers le filtre ne précipite plus par le gaz sulfide hydrique.

Les opérations analytiques se partagent alors en deux séries: A, traitement du précipité lavé; B, traitement du liquide alcoolique.

A. Le sel double, après qu'on l'a lavé, est séché et mêlé très-exactement avec un poids égal au sien de carbonate sodique. On brûle le filtre, avec ce qu'on ne peut point en détacher, et après avoir mêlé la cendre avec un peu de carbonate sodique, on l'ajoute au reste. Le tout est mis dans un creuset de porcelaine et chauffé très-doucement, jusqu'à ce que la masse soit devenue noire dans toute son épaisseur. Lorsqu'on exécute cette opération dans un creuset en platine, on court le risque, ce qui arrive très-aisément, que par l'action de l'alcali, la masse du creuset produise du chlorure platineux avec le chlorure platinique, d'où résulte dans l'analyse un excès inattendu.

Soumis à ce traitement, les sels doubles de l'alcali se décomposent, et le platine, dont l'oxigène est entraîné avec l'acide carbonique, se réduit, tandis que le rhodium et l'iridium restent oxidés, dans un état qui permet d'en séparer le platine par voie de dissolution. Lorsqu'au lieu de chlorure potassique, on emploie, ce qui arrive souvent, du chlorure ammonique pour opérer la précipitation, il arrive qu'en chauffant le précipité dans un creuset, le rhodium et l'iridium se réduisent en même temps que le platine et qu'ensuite ils se redissolvent lorsqu'on vient à traiter le tout par l'eau régale.

La masse saline échauffée est lavée avec de l'eau. Lorsqu'on a enlevé de cette manière la plus grande partie du sel, on ajoute de l'acide hydrochlorique étendu, pour extraire des oxides d'iridium et de rhodium l'alcali qu'ils contiennent; après quoi on lave ces oxides, on les sèche et on les fait rougir. On peut brûler le filtre et en déduire la cendre, mais il faut avoir soin de le brûler à part, afin que les oxides ne

soient point réduits par les gaz combustibles qui se dégagent du papier. On pèse ensuite la masse.

Cela fait, on la fond dans un creuset de platine, en suivant la marche que j'ai indiquée à l'article du rhodium (p. 290), après l'avoir mêlée avec cinq à six fois son poids de bisulfate potassique. On répète cette opération plusieurs fois de suite, et jusqu'à ce que le flux cesse de se colorer.

La quantité du rhodium peut être déterminée de deux manières différentes. On lave le platine non dissous, on le fait rougir, et on le pèse, ce qui indique, par la perte survenue, la quantité de l'oxide rhodique dissous, dans lequel il entre 71 pour cent de métal; ou bien, on mêle la dissolution du sursel qui contient le rhodium avec du carbonate sodique en excès, on dessèche la liqueur, et on fait rougir le sel dans un creuset de platine. Après qu'on a dissous ce sel dans de l'eau, il reste l'oxide rhodique, qu'on réunit sur un filtre, qu'on lave, qu'on brûle avec le filtre, et qu'on réduit par le gaz hydrogène. On pèse ensuite le métal ainsi obtenu. Le mieux est d'employer les deux méthodes. Le rhodium que l'on obtient de cette manière contient quelquefois du palladium. On extrait ce dernier au moyen de l'eau régale, et après avoir neutralisé la dissolution, on le précipite par le cyanure mercurique. Le poids du palladium obtenu est défalqué de celui du rhodium.

Après que le rhodium a été extrait, on traite la masse métallique par de l'eau régale fort étendue, avec laquelle on la laisse digérer, et qui lui enlève du platine pur. La dissolution a une couleur très-foncée, due à de l'oxide d'iridium qu'elle tient en suspension, mais lorsqu'elle s'est éclaircie, elle a une couleur jaune pure. On la décante alors, puis on verse sur le résidu de l'eau régale concentrée à laquelle on a ajouté du chlorure sodique, et on évapore la liqueur jusqu'à siccité. L'addition du chlorure sodique a pour but d'empêcher qu'il ne se produise du chlorure platineux. Un peu d'iridium se dissout dans cet acide plus concentré, mais si on n'employait pas ce dernier, une quantité notable de platine resterait dans l'iridium. En dissolvant la masse desséchée, l'oxide d'iridium reste. Lorsqu'on le lave avec de l'eau pure, celle-ci l'entraîne presque toujours avec elle à travers le filtre, c'est pourquoi on doit, pour le séparer de la dissolution de platine, le laver avec une faible solution de chlorure sodique, et ensuite enlever cette dernière avec une faible solution de chlorure ammonique, dont on dissipe ce qui peut y rester adhérent en le faisant rougir. Le résidu lavé est brûlé avec le filtre, réduit par le gaz hydrogène et pesé. La dissolution de sel sodique contenant de l'iridium, est mêlée avec du carbonate sodique, desséchée et rougie. On obtient ainsi un mélange de platine et d'oxide d'iridium, qu'on débarrasse du sel en le lavant, et qu'on traite ensuite par de l'eau régale, après l'action de laquelle l'oxide d'iridium reste. L'ammoniaque précipite encore de la dissolution une trace d'oxide d'iridium brun, qui n'est cependant pas parfaitement exempt de platine. On réduit l'oxide d'iridium, et l'on additionne la quantité du métal avec celle qu'on a déjà obtenue. Pour avoir maintenant le poids du platine, il faut, du poids commun du platine et des oxides de rhodium et d'iridium, déduire celui de l'oxide rhodique. Ensuite on ajoute à l'iridium métallique qu'on a obtenu, 12 pour cent de son poids, afin d'avoir le poids de l'oxide d'iridium, que l'on défalque alors du poids encore restant du platine. Réduire le platine de ses dissolutions, et en déterminer le poids, ne ferait qu'alonger les opérations, sans rendre le résultat plus exact.

B. *Traitement de la liqueur alcoolique.* On verse cette liqueur dans un flacon bouché à l'émeri, et on y fait passer du gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce qu'elle en soit saturée. On bouche alors le flacon, et on le laisse tranquille pendant douze heures, dans un endroit chaud; ce laps de temps écoulé, tous les sulfures métalliques sont précipités. Quelquefois alors la liqueur a une couleur rouge, due soit à du rhodium, soit à du chlorure cuivrique. On la filtre, et on évapore l'alcool, opération pendant laquelle il se dépose encore du sulfure métallique, qu'on ajoute à celui qui a déjà été obtenu. Ce mélange de sulfures contient des sulfures d'iridium, de rhodium, de palladium et de cuivre, tandis qu'il y a dans la liqueur filtrée du fer, un peu d'iridium et de rhodium, avec une trace de manganèse. Pendant l'évaporation de l'alcool, il se dépose dans le vase un sulfure métallique en quelque sorte gras et de mauvaise odeur, qu'on ne peut point entraîner par le lavage. Après avoir bien égoutté la dissolution, on verse dans la capsule un peu d'ammoniaque, qui le dissout. La dissolution est mise alors dans un creuset de platine, et évaporée jusqu'à siccité, puis on pose les sulfures métalliques humides sur le résidu, et l'on grille le tout dans le creuset, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'acide sulfureux. Quand le grillage est terminé, on verse sur la masse de l'acide hydrochlorique concentré, qui se colore en vert, ou en vert jaunâtre, parce qu'il dissout du sous-sulfate cuivrique et du sous-sulfate palladique. De l'oxide rhodique et de l'oxide iridique, avec un peu de platine, restent sans se dissoudre.

La dissolution dans l'acide hydrochlorique est mêlée avec du chlorure potassique et de l'acide nitrique, puis évaporée jusqu'à siccité: on obtient par là une masse saline, de couleur foncée, qui contient du chlorure potassique, du chlorure cuivrico-potassique, et du chlorure palladico-potassique. Les deux premiers de ces sels, qui se dissolvent dans l'alcool à 0,833, sont extraits par le moyen de ce menstrue; quant au sel palladique, que l'alcool à 0,833

ne dissout pas, on le réunit sur un filtre pesé, et on le lave avec de l'alcool. Il contient 28,84 pour cent de palladium. On peut aussi dissoudre la masse saline dans de l'eau bouillante, précipiter la dissolution par le cyanure mercurique, et déterminer ainsi le palladium qu'elle contient; mais cette méthode est plus compliquée. Elle mérite cependant la préférence, lorsqu'on a trop de chlorure potassique à extraire par l'alcool.

La dissolution spiritueuse du sel cuivrique contient une trace de palladium, qu'on ne peut cependant pas négliger tout à fait. On évapore cette dissolution, pour chasser l'alcool, et l'on précipite le cuivre, soit par la solution de potasse pure, soit, après avoir ajouté de l'acide sulfurique, par du fer. Si l'on veut extraire le palladium de ce cuivre, on le dissout dans de l'acide nitrique, on neutralise la dissolution, et on la mêle avec du cyanure mercurique, ce qui fait naître quelquefois un précipité extrêmement faible de cyanure de palladium, contenant du cuivre, qu'on recueille sur un filtre, qu'on brûle avec le filtre, et dont on détermine ainsi le poids. Ordinairement la quantité en est si peu considérable qu'on ne peut point le peser.

Avant que *Berzélius* connût le chlorure palladico-potassique, il avait essayé de précipiter le palladium par le cyanure mercurique, mais il trouva qu'en procédant de cette manière, une dissolution de palladium contenant du cuivre donnait un précipité verdâtre, qui prenait une teinte foncée par la dessiccation, et qui contenait du cuivre. Il ne put trouver d'autre moyen, pour sortir d'embarras, que de combiner les métaux avec de l'acide sulfurique, de dessécher la dissolution, et de faire rougir doucement le résidu pendant quelques instans, ce qui convertit le sel palladique en sous-sel insoluble dans l'eau. Mais cette opération exige beaucoup de circonspection, tant parce qu'une trop forte chaleur décomposerait le sel cuivrique, que parce qu'une chaleur trop faible laisserait le sel palladique sans le décomposer.

Les sulfures métalliques grillés, que l'acide hydro-chlorique n'a point dissous, sont fondus avec du bisulfate potassique, jusqu'à ce que le flux cesse de se colorer. Ils contiennent beaucoup plus de rhodium que le chlorure platinico-potassique précipité au commencement de l'analyse, et on procède à leur égard ainsi qu'il a été prescrit en parlant de ce dernier, même en ce qui concerne un petit résidu de palladium qu'il est ordinaire de rencontrer dans ce cas. La masse épuisée par le bisulfate potassique est traitée par l'eau régale, qui dissout un peu de platine, et laisse de l'oxide d'iridium.

La liqueur bouillie, de laquelle les sulfures métalliques ont été précipités, ne contient que du fer à l'état de chlorure ferreux, une petite quantité d'iridium et de rhodium, et une trace de manganèse. On verse dessus une suffisante quantité d'acide nitrique, et on fait bouillir le tout jusqu'à complète oxidation du fer; après quoi on précipite l'oxide ferrique par l'ammoniaque, on le lave, on le fait rougir et on le pèse. Cet oxide ferrique contient de l'iridium et du rhodium, tous deux dans un état qui leur permet de se dissoudre avec l'oxide ferrique dans l'acide hydro-chlorique. En opérant cette dissolution, on obtient un peu d'acide silicique, provenant de la décomposition d'un minéral silicifère dont le minerai de platine contient quelques grains, mais cet acide est ordinairement en trop petite quantité pour qu'on doive le faire entrer en ligne de compte. L'oxide ferrique est réduit par le gaz hydrogène, et le métal dissous dans de l'acide hydro-chlorique, qu'on fait chauffer sur la fin. Il reste alors une faible quantité d'une poudre noire insoluble. Cette poudre contient les métaux dans un état que l'on ne connaît pas bien encore, parce qu'il suffit d'une chaleur extrêmement peu élevée pour que la masse décrépite avec dégagement de lumière. Dans un vase clos, elle donne beaucoup d'eau, mais sans produire aucun phénomène d'ignition. Après l'avoir rougie à l'air libre, on la pèse, et elle se trouve alors au même degré d'oxidation que dans l'oxide ferrique. On déduit alors son poids de celui de l'oxide ferrique, et, d'après le poids définitif de ce dernier, on calcule celui du fer.

La liqueur précipitée par l'ammoniaque contient encore de l'iridium et du rhodium. Après y avoir ajouté une suffisante quantité de carbonate sodique pour décomposer les sels ammoniques, on l'évapore jusqu'à siccité, et l'on chauffe le résidu jusqu'à ce qu'il rougisse légèrement, puis on dissout le sel dans de l'eau, qui laisse les oxides métalliques. Si l'on chauffe le résidu avec trop de force, la liqueur saline devient jaune, et elle tient alors en dissolution une petite quantité des oxides. Cependant on peut parer à cet inconvénient en n'employant qu'une chaleur modérée. La quantité de manganèse qui existe dans les oxides métalliques s'élève à peine au-dessus de ce qu'il en faut pour faire reconnaître ce métal, et lorsqu'on opère sur un échantillon de deux grammes, elle est tout-à-fait impondérable. On l'extrait des oxides lavés en les traitant par l'acide hydrochlorique.

Pour éviter de multiplier les petites opérations, *Berzélius* met en réserve les oxides de rhodium et d'iridium qu'on obtient de l'oxide ferrique et de la masse saline, jusqu'au moment de traiter les sulfures métalliques par le bisulfate potassique, les ajoute alors à ces sulfures, et les analyse avec eux.

XXXI. OR.

Détermination de l'or et de l'oxide aurique. — Pour déterminer quantitativement l'or dans ses dissolutions, on le réduit. Diverses méthodes peuvent également bien conduire à ce but. On

emploie, pour opérer la réduction, la dissolution d'un oxisel ferreux, ou celle du chlorure ferreux. Ordinairement on fait choix d'une dissolution de sulfate ferreux. Elle précipite l'or de ses dissolutions, sous la forme d'une poudre fine et brune. Lorsque la dissolution ne contient que du chlorure aurique, il faut y ajouter en outre de l'acide hydrochlorique, afin que l'oxide ferrique produit par l'action prolongée de l'air atmosphérique sur la dissolution ferreuse, ne se précipite point avec l'or réduit, mais reste dissous dans l'acide libre. La dissolution ferreuse réduit complètement l'or; cependant il est bon, après l'avoir versée dans celle de ce dernier, de laisser le tout en repos pendant quelque temps, dans un lieu médiocrement échauffé. On réunit ensuite l'or réduit sur un filtre, on le fait rougir faiblement, et on le pèse; la calcination peut avoir lieu dans un creuset de platine.

Lorsque la dissolution d'or contient encore de l'acide nitrique, ce qui a lieu ordinairement, parce qu'on a coutume de dissoudre l'or et beaucoup de ses alliages dans l'eau régale, il faut agir avec plus de circonspection en opérant la réduction du métal, car il pourrait se faire que l'eau régale, contenue dans la dissolution, redissolvît une petite quantité de l'or réduit. Dans ce cas, il est bon, avant d'ajouter le sulfate ferreux, d'évaporer la liqueur presque jusqu'à siccité, ou plutôt jusqu'à ce que tout l'acide nitrique soit dissipé et qu'il commence à se dégager du chlore. On peut aussi verser peu à peu de l'acide hydrochlorique dans la liqueur, pendant qu'on la concentre en la faisant chauffer long-temps; de cette manière, l'acide nitrique se trouve également détruit, parce que du chlore est mis en liberté. Cependant cette méthode de décomposer l'acide nitrique exige un laps de temps beaucoup plus long. On étend ensuite d'eau la dissolution, et l'on y ajoute une suffisante quantité de sulfate ferreux. Si l'on a évaporé la liqueur jusqu'à siccité, il faut, outre de l'eau, ajouter aussi de l'acide hydrochlorique libre au résidu sec. Si de l'or s'était déjà séparé de la liqueur, pendant qu'on l'évaporait, et avant qu'on y versât la dissolution de sulfate ferreux, il ne résulterait de là aucun inconvénient, ce cas a toujours lieu quand on pousse l'évaporation jusqu'à ce qu'il commence à se dégager du chlore et qu'il se forme du chlorure aureux.

L'or peut être réduit de ses dissolutions, en ajoutant à celles-ci une dissolution de nitrate mercureux. Cependant cette méthode ne vaut pas la précédente. Il faut alors que la dissolution ne contienne pas trop d'acide nitrique, et l'on doit calciner fortement le précipité qui s'est produit, afin d'en chasser tout le mercure.

Dans beaucoup de circonstances, il y a de l'avantage à se servir de l'acide oxalique et des oxalates pour réduire l'or. Quand on emploie une dissolution d'acide oxalique, l'or se réduit avec lenteur, mais complètement. Il faut laisser la dissolution d'or en digestion à chaud avec l'acide oxalique pendant assez long-temps, depuis vingt-quatre jusqu'à quarante-huit heures. Tandis que la réduction du métal s'opère, un dégagement d'acide carbonique a lieu, ce qui fait qu'on doit veiller à ce qu'il ne se perde rien de la liqueur par l'effet de la projection. L'or réduit par ce procédé, est sous forme de petites lamelles jaunes, qui, lorsqu'il y a peu de métal, s'appliquent aux parois du vase; il ne se précipite point sous celle de poudre, comme quand on emploie le sulfate ferreux pour en déterminer la réduction.

Si l'on veut se servir d'un oxalate pour opérer la réduction de l'or, on ne peut employer qu'un de ceux dont les bases forment, avec l'acide hydrochlorique, un chlorure métallique soluble dans l'eau, et sont susceptibles aussi, quand il existe de l'acide nitrique, de produire des sels solubles avec cet acide. Du reste, la dissolution doit contenir assez d'acide hydrochlorique libre pour pouvoir décomposer l'oxalate. Si la liqueur contient trop d'acide nitrique, il peut arriver, comme dans le cas où l'on emploie le sulfate ferreux pour effectuer la réduction, qu'un peu d'or réduit se redissolve dans l'eau régale; on doit donc la traiter ainsi que je l'ai dit plus haut, pour en chasser l'acide nitrique.

Beaucoup d'autres substances encore peuvent précipiter l'or à l'état métallique; cependant celles dont il vient d'être question paraissent mériter la préférence.

Lorsqu'une dissolution ne contient que de l'or, sans aucun autre métal, on pourrait l'évaporer jusqu'à siccité et faire rougir le résidu. Il ne resterait que de l'or métallique, si du reste la liqueur ne contenait aucune substance capable de résister à l'action du feu. Cependant l'or est alors répandu sur toute la surface du vase, des parois duquel on a de la peine à le détacher, de sorte qu'il est plus difficile à réunir que quand on l'a précipité par une substance apte à le réduire, telles que l'acide oxalique ou un oxisel ferreux.

Manière de séparer l'or et l'oxide aurique des autres métaux et oxides métalliques. — On emploie plusieurs méthodes quand on veut séparer l'or d'autres métaux. Si ce métal est contenu dans des dissolutions à l'état d'oxide ou de chlorure aurique, on peut l'y séparer d'un très-grand nombre de métaux, en rendant d'abord celles-ci acides par l'addition d'un peu d'acide hydrochlorique, et y versant ensuite une dissolution de sulfate ferreux ou d'acide oxalique. Les oxides de la plupart des métaux dont il a été parlé jusqu'ici, ne sont point précipités par ces réactifs. Dans la majorité des cas où il s'agit d'opérer des séparations de ce genre, l'acide oxalique est préférable au sulfate ferreux pour réduire l'or, parce qu'après avoir séparé le métal réduit en filtrant la liqueur, on éprouve plus de difficulté à déterminer les oxides des autres mé-

teux, quand cette dernière tient une grande quantité de fer en dissolution, dont on est alors obligé de commencer par la débarrasser.

Lorsqu'on fait choix de l'acide oxalique pour séparer l'or d'autres métaux avec lesquels il est dissous, on ne doit pas oublier d'ajouter à la dissolution une suffisante quantité d'acide hydrochlorique. Un très-grand nombre d'oxides métalliques forment, avec l'acide oxalique, des combinaisons insolubles ou fort peu solubles dans l'eau, mais qui se dissolvent dans l'acide hydrochlorique, pourvu qu'il n'y ait pas trop peu de ce dernier.

Après avoir séparé la liqueur de l'or réduit, en la filtrant, on détermine les substances qui étaient combinées, soit avec l'or, soit avec l'oxide aurique, en ayant recours aux méthodes qui ont été indiquées précédemment. On peut, de cette manière, séparer l'or du cuivre, de l'urane, du bismuth, du cadmium, du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse, ou de leurs oxides, ainsi que des terres et des alcalis. Cette méthode ne saurait être mise en pratique lorsqu'on a de l'argent ou des quantités considérables de plomb à séparer de l'or, parce que les chlorures de ces métaux sont ou insolubles, ou très-peu solubles dans des liqueurs acides. On ne saurait conseiller non plus d'avoir recours à l'acide oxalique pour séparer l'or du platine qui l'accompagnerait dans des dissolutions, quoique ce dernier ne soit pas, comme l'or, susceptible d'être précipité à l'état métallique par l'acide oxalique.

On peut, à l'aide du gaz sulfide hydrique, précipiter complétement l'or d'une dissolution acide étendue, et ce moyen est utile pour le séparer de substances que le gaz sulfide hydrique n'a pas le pouvoir de précipiter de la liqueur acide. Il ne faut pas faire traverser ce gaz la dissolution, tandis que celle-ci est chaude, on doit aussi se hâter de filtrer le sulfure d'or noir qui s'est produit, parce que, si on tardait beaucoup, le soufre de ce sulfure se convertirait en acide sulfurique, qui resterait dans la liqueur, tandis que de l'or métallique se séparerait. On fait rougir le sulfure d'or dans un creuset de platine, après l'avoir séché, le soufre se volatilise, et il reste l'or, dont on détermine le poids. Cette méthode peut servir à séparer l'or du nickel, du cobalt, du zinc, du fer, du manganèse, des terres et des alcalis, qui l'accompagnent dans des dissolutions.

Comme le sulfure d'or est soluble dans un excès de sulfhydrate ammonique, on peut recourir à ce réactif pour séparer l'or, dans des dissolutions, non-seulement des substances qui viennent d'être énumérées, mais encore de plusieurs métaux que le gaz sulfide hydrique précipite à l'état de sulfures métalliques de leurs dissolutions rendues acides, mais dont les sulfures ne sont point solubles dans le sulfhydrate ammonique, comme le cuivre, le bismuth, le cadmium, et aussi le plomb. A cet effet, après avoir concentré la dissolution, si elle était trop étendue, on la sature avec de l'ammoniaque, et l'on ajoute un assez grand excès de sulfhydrate ammonique au précipité qui se produit. On laisse le tout tranquille, dans le vase, qu'on a eu soin de couvrir, jusqu'à ce que le sulfure d'or qui a été formé, se soit complétement dissous. Les sulfures métalliques non dissous sont recueillis sur un filtre, et lavés avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfhydrate ammonique. On précipite ensuite l'or de la dissolution, en sursaturant cette dernière avec de l'acide hydrochlorique étendu, on le fait sécher, puis rougir, et l'on détermine le poids de l'or métallique qui reste. Quant aux métaux des sulfures métalliques dissous dans le sulfhydrate ammonique, on les sépare à l'aide des méthodes qui ont été décrites précédemment.

Comme l'or n'est point dissous par les acides simples, on pourrait se servir de l'acide nitrique pur étendu, et, dans certains cas, de l'acide hydrochlorique, pour séparer ce métal d'autres avec lesquels il serait allié, puisque la plupart de ces derniers sont solubles dans l'acide nitrique, et que quelques-uns d'entre eux le sont aussi dans l'acide hydrochlorique. Il ne faut pas se servir, pour opérer la dissolution, d'acide nitrique trop fort et bouillant, parce que l'acide nitreux qui se produit pourrait faire qu'une très-légère trace d'or se dissolvît.

Cependant on ne doit pas perdre de vue, à cet égard, qu'il y a plusieurs métaux, tels que l'argent et le plomb, qui se dissolvent aisément dans l'acide nitrique, lorsqu'ils sont seuls ou alliés avec d'autres métaux, mais dont les alliages avec l'or sont difficilement attaqués par lui, surtout quand ils contiennent une grande quantité de ce dernier, et qu'on n'a pas soin de les prendre réduits en feuilles minces. Il vaut donc mieux, toutes les fois qu'on doit faire l'analyse quantitative d'un alliage aurifère, et que cet alliage ne contient pas beaucoup d'argent ou de plomb, le dissoudre dans de l'eau régale, chasser l'acide nitrique de la dissolution, soit par l'acide hydrochlorique, soit par l'action de la chaleur, et ensuite précipiter l'or, opération pour laquelle, comme la remarque en a déjà été faite précédemment, l'acide oxalique est le réactif qui convient le mieux dans les cas de ce genre.

Manière de séparer l'or du platine. — L'or et le platine ne peuvent être séparés l'un de l'autre qu'en concentrant leur dissolution dans l'eau régale, y ajoutant assez d'alcool pour qu'elle contienne environ soixante pour cent de son volume de ce corps, et y versant ensuite une dissolution concentrée de chlorure ammonique, ou mieux de chlorure potassique. On précipite ainsi du chlorure platinico-potassique, ou platinico-ammonique, tandis qu'un chlorure aurico-potassique ou ammonique reste en dissolution. Le précipité est lavé avec de l'alcool

faible, auquel on ajoute une petite quantité d'une dissolution concentrée de chlorure ammonique, ou de chlorure potassique, puis on détermine la quantité de platine qu'il contient, en suivant la marche qui a été tracée précédemment (p. 290). Prenant alors la liqueur filtrée, on la chauffe doucement, pour volatiliser la plus grande partie de l'alcool, et on en précipite l'or par une dissolution de sulfate ferreux, ou mieux par l'acide oxalique.

L'iridium pourrait être séparé aussi de l'or par le même procédé.

Cette méthode est préférable à celle qui consiste à faire fondre l'alliage d'or et de platine avec le triple de son poids d'argent, à laminer le nouvel alliage et à le traiter par l'acide sulfurique. Fondu avec de l'argent, le platine se dissout dans l'acide nitrique, mais cet acide est sans action sur l'or allié au même métal.

Manière de séparer l'or de l'argent. — La séparation de ces deux métaux, qui est d'une grande importance sous le rapport technologique, peut être effectuée de plusieurs manières diverses. On l'exécute ordinairement en fondant avec un poids connu d'argent pur l'alliage dont on connaît à peu près la proportion des principes constituans, d'après l'essai qu'on en a fait avec la pierre de touche. La quantité d'argent contenue dans l'alliage, réunie à celle qu'on ajoute, doit être, dans la masse fondue, trois fois ou trois fois et demie environ supérieure à celle de l'or. La fusion s'exécute sur une coupelle, dans un four à vent, après qu'on a ajouté à la masse trois ou quatre fois son poids de plomb pur, parce que la chaleur du fourneau à vent n'est point assez forte pour fondre complètement l'argent avec l'or. On coupelle ensuite le plomb, en ayant soin d'élever le moins qu'on peut la température, afin que l'oxide plombique qui se produit entraîne le moins possible d'or avec lui dans la masse de la coupelle. L'opération terminée, on réduit l'alliage d'or et d'argent en une lame mince, que l'on roule sur elle-même, qu'on fait rougir, qu'on pèse, et qu'on chauffe ensuite modérément, dans un matras, avec de l'acide nitrique pur et étendu. L'argent seul se dissout, et l'or reste. Quand l'acide ne dissout plus rien, on le décante, on verse de l'acide nitrique pur et plus fort sur le résidu, on fait bouillir le tout, on décante encore la liqueur, on lave le résidu à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, et on réitère le lavage jusqu'à ce que l'eau ne donne plus de précipité de chlorure argentique quand on y ajoute un peu d'acide hydrochlorique. L'or qui reste a conservé la forme qu'avait l'alliage avant d'être soumis à l'action de l'acide nitrique; on le fait rougir avec ménagement, afin de lui donner plus de solidité, et on le pèse. D'après la perte on connaît la quantité de l'argent.

Il est nécessaire dans cette expérience de n'opérer que sur une quantité très-faible d'alliage, et de n'en analyser qu'un demi-gramme environ, car lorsqu'on agit sur des quantités plus considérables, le résultat est moins exact.

Cette méthode, qu'on appelle *inquartation*, n'est employée que quand l'alliage qu'on examine contient une quantité d'or considérable proportionnellement à celle de l'argent. Il n'y a que ce cas, en effet, où l'argent ne puisse pas être séparé de l'or par l'acide nitrique seul. Lorsqu'au contraire la proportion de l'or est faible dans l'alliage, et qu'elle ne s'élève qu'au tiers ou au quart de celle de l'argent, on peut, sans y ajouter d'argent, traiter cet alliage par l'acide nitrique pur, ainsi que je l'ai dit plus haut, après l'avoir aplati et réduit en lame.

Dans les analyses scientifiques on procède d'une autre manière pour déterminer la quantité de l'or et de l'argent dans un alliage. Si l'alliage contient très-peu d'argent, et que celui-ci ne s'y élève pas à plus de quinze pour cent environ, le mieux est de le réduire en lame, de le peser, de verser dessus de l'eau régale, et de chauffer le tout pendant long-temps. L'or se dissout complètement, et l'argent se transforme en chlorure argentique, dont une partie est bien dissoute par l'acide fort, mais se précipite en totalité lorsqu'on ajoute assez d'eau à la liqueur. Le chlorure argentique produit conserve la forme de l'alliage sur lequel on a opéré. On le divise soigneusement avec un tube de verre, on étend la liqueur d'une grande quantité d'eau, on la fait chauffer, et après que tout le chlorure argentique s'est déposé au fond, on le réunit sur un filtre, pour le peser. On évapore la liqueur filtrée jusqu'à ce que l'acide nitrique qu'elle contient soit dissipé, puis on précipite l'or par l'acide oxalique, et après l'avoir séparé par la filtration, on détermine les oxides dissous dans la liqueur dont les métaux pouvaient être combinés avec l'or et l'argent dans l'alliage. Ces métaux se bornent ordinairement à de petites quantités de cuivre et de fer, quand on analyse des alliages naturels.

Cette méthode ne peut cependant pas être employée avec avantage lorsque la quantité d'argent est plus considérable dans l'alliage, c'est-à-dire quand elle dépasse environ quinze pour cent. Vient-on à traiter un pareil alliage par l'eau régale, même après l'avoir réduit en lames minces, le chlorure argentique qui se produit enveloppe la portion non encore attaquée, et l'emprisonne si bien qu'elle la met complètement à l'abri de l'action de l'acide. Dans ce cas, au lieu d'eau régale, il faut employer de l'acide nitrique pur, mais l'usage de cet acide ne convient que quand il s'agit d'analyser les alliages où la proportion de l'argent l'emporte de beaucoup sur celle de l'or, c'est-à-dire ceux dans lesquels ce dernier métal ne s'élève qu'à environ vingt pour cent. On aplatit alors la combinaison, sans rouler la lame sur elle-même; on la pèse, on verse dessus de l'acide nitrique, et quand l'acide a épuisé son action, qu'on doit

aider du concours de la chaleur, on cherche à diviser l'or restant avec un tube de verre, afin de pouvoir être certain que tout l'argent a été dissous, tandis que dans les essais qui viennent d'être décrits, et dont le but n'a de rapport qu'aux arts, on s'attache, au contraire, à conserver l'or sous la forme de lame roulée, pour que sa pesée demande moins de temps. On réunit l'or divisé sur un filtre, on le lave bien, on le sèche, on le fait rougir, et on en détermine le poids. La prudence veut qu'on le dissolve dans de l'eau régale, afin de s'assurer que la dissolution est parfaitement exempte d'argent, et qu'elle ne donne pas de chlorure argentique après avoir été étendue d'eau.

A la dissolution qui a été séparée de l'or par la filtration on ajoute de l'acide hydrochlorique, afin d'en précipiter l'argent sous la forme de chlorure argentique. Après avoir recueilli celui-ci sur un filtre, on peut encore déterminer les oxides dissous dans la liqueur dont les métaux existaient dans l'alliage. Cependant si, en dissolvant l'or dans l'eau régale, on a acquis la conviction qu'il contient encore de l'argent, cette dissolution peut être mêlée avec la liqueur séparée de l'or par la filtration, ce qui précipite l'argent à l'état de chlorure argentique. On réunit celui-ci sur un filtre, on réduit l'or contenu dans la liqueur filtrée, et, comme telle, on procède de même que j'ai prescrit de le faire après que l'alliage a été traité par l'eau régale.

Cependant lorsqu'un alliage contient plus de quinze, mais moins de quatre-vingts pour cent d'argent, ni l'une ni l'autre des méthodes qui ont été décrites précédemment ne peut être employée dans des analyses scientifiques. On ne saurait alors exécuter l'analyse comme on a coutume de le faire lorsqu'on examine un pareil alliage d'or et d'argent dans un but qui ne se rapporte qu'aux arts. La méthode décrite p. 301 donne des résultats qui ne sont satisfaisants qu'après avoir été obtenus par une main exercée, mais qui, hors ce cas, deviennent si souvent incertains, qu'on ne peut même quelquefois en faire usage dans les arts.

Lorsqu'on veut analyser rigoureusement un alliage d'or qui contient entre quinze et quatre-vingts pour cent d'argent, il ne conviendrait pas de recourir à la méthode qui consiste à le fondre avec une quantité exactement pesée d'argent pur, et à traiter la masse fondue par l'acide nitrique pur. Il serait difficile de la mettre à exécution, en fondant l'alliage avec l'argent, dans un petit creuset et dans un fourneau, car lorsqu'on procède ainsi, les parois du creuset se chargent fort souvent de globules très-petits de la masse fondue, qu'on a de la peine à réunir complètement. On ne saurait non plus recourir à la lime pour débarrasser l'alliage fondu de toutes les traces de la masse du creuset, parce qu'il est absolument nécessaire de soumettre la totalité des métaux fondus ensemble à l'analyse, attendu que la fonte n'est point uniforme partout, et que sa composition varie dans ses diverses parties. La fusion ne réussit également pas bien, sans addition de plomb, sur une petite coupelle, dans le moufle d'un fourneau à essai, parce que la chaleur de celui-ci n'est point suffisante pour cela.

Il est donc préférable d'employer un métal plus fusible que l'argent, pour dissoudre l'alliage, afin de pouvoir le traiter ensuite par l'acide nitrique seul. Celui qui convient le mieux est le plomb pur, qu'on peut se procurer en faisant rougir l'acétate plombique du commerce. D'après les expériences de mon frère, en fondant environ trois parties de plomb avec une partie d'alliage d'or et d'argent, dans un petit creuset de porcelaine, sur une lampe à esprit de vin, on obtient un alliage que l'acide nitrique pur décompose complètement sans qu'il soit nécessaire de le laminer. On le traite par cet acide, jusqu'à ce qu'il reste de l'or pur, que, pour plus de sûreté, on doit redissoudre encore dans de l'eau régale, afin d'acquérir la conviction que la dissolution ne contient pas d'argent. On prend ensuite la liqueur séparée de l'or par la filtration, et on en précipite l'oxide argentique dissous à l'état de chlorure argentique. Quand on emploie de l'acide hydrochlorique étendu pour opérer cette précipitation, il peut arriver, si la liqueur n'est pas très-étendue, que du chlorure plombique se précipite avec le chlorure argentique; on peut à la vérité en débarrasser ce dernier par un lavage prolongé, mais la séparation n'a lieu qu'avec difficulté. Il est donc plus convenable d'employer, au lieu d'acide hydrochlorique, une dissolution de chlorure plombique, pour précipiter l'oxide argentique de la liqueur.

S'il s'est formé une petite quantité de chlorure argentique pendant la dissolution de l'or, on la recueille sur un filtre, après avoir convenablement étendu la liqueur avec de l'eau. On peut ensuite réunir sur le même filtre le chlorure argentique qu'on a précipité par le chlorure plombique de la liqueur séparée de l'or par la filtration. Comme la dissolution de l'or dans l'eau régale peut contenir une très-petite quantité de chlorure plombique, il est à propos, dans ce cas, après avoir chassé l'acide nitrique, de précipiter l'or, non par l'acide oxalique, mais par une dissolution ferreuse. Cependant, comme il n'est pas possible d'employer la dissolution de sulfate ferreux, attendu que l'or réduit pourrait se trouver alors mêlé avec du sulfate plombique, le mieux est de choisir une dissolution de chlorure ferreux pour opérer la réduction de l'or.

En faisant usage de cette méthode, il est difficile de déterminer les petites quantités de fer et de cuivre, ou d'autres métaux, qui peuvent être contenues dans un alliage naturel d'or ou d'argent. Lorsqu'on veut trouver exactement la quantité de ces métaux, il convient

de soumettre une portion de l'alliage à une autre méthode analytique qui, à la vérité, ne fournit pas d'une manière très-exacte la quantité de l'argent, mais du moins permet de déterminer avec une précision suffisante celle des autres principes constituans. On réduit l'alliage en une lame très-mince, et on en prend un poids quelconque, que l'on traite par de l'eau régale. Lorsqu'il s'est formé une croûte de chlorure argentique sur la portion non encore attaquée de l'alliage, et que l'acide a cessé d'agir, même en chauffant fortement le tout, on décante la liqueur, on lave ce qui reste de la lame avec de l'eau, et on dissout par de l'ammoniaque la croûte de chlorure argentique qui adhère à sa surface. On ajoute la dissolution ammoniacale à la dissolution précédemment obtenue dans l'eau régale, ce qui, si cette dernière est acide, en précipite du chlorure argentique. Quant au reste de la lame d'alliage, on le traite de nouveau par l'eau régale, puis par l'ammoniaque, et l'on réitère ces deux opérations jusqu'à ce que tout l'alliage soit dissous. Après avoir réuni toutes les liqueurs, et les avoir étendues d'eau, on rassemble sur un filtre le chlorure argentique qui s'est formé, en ayant soin, toutefois, de se convaincre préalablement que la dissolution est acide. Prenant alors la liqueur filtrée, on en réduit l'or au moyen de l'acide oxalique, et après avoir séparé ce métal par la filtration, on détermine les petites quantités d'autres oxides métalliques qui peuvent exister encore dans la dissolution.

Cette méthode est très-compliquée, aussi ne doit-on y recourir que quand un alliage d'or ou d'argent contient d'autres métaux encore. Les quantités de chlorure et de nitrate ammoniques qui se forment par le mélange des liqueurs, ne suffisent pas pour précipiter bien complétement le chlorure argentique, c'est pourquoi il est prudent de prendre une autre portion de l'alliage, et de l'analyser d'après la méthode qui a été décrite précédemment, en le faisant fondre avec du plomb, et traitant la masse fondue par l'acide nitrique.

Manière de séparer l'or du cuivre. — Dans une analyse qui intéresse plutôt les arts que la science, on détermine la quantité d'or que contient un alliage d'or et de cuivre, en passant la combinaison, la fondant sur une coupelle, dans un four à essai, avec trois à quatre fois son poids de plomb pur, et la coupellant ensuite. On pèse l'or qui reste, et l'on calcule le cuivre d'après la perte.

Si l'alliage qu'on examine, outre de l'or et du cuivre, contient encore de l'argent, sorte de combinaisons qu'on a plus fréquemment intérêt à analyser dans les arts que celles qui consistent uniquement en or et en cuivre, on prend un poids quelconque de l'alliage dont on a déjà déterminé la proportion d'or d'une manière approximative par le moyen de la pierre de touche; on y ajoute assez d'une quantité exactement pesée d'argent pur, pour que la somme totale de ce dernier et de l'argent existant dans l'alliage soit à peu près triple ou quadruple de la quantité d'or. On fond le tout avec trois ou quatre fois son poids de plomb pur, sur une coupelle, dans un fourneau d'essai et on coupelle ensuite. Après que le cuivre et le plomb se sont complétement oxidés, et que les oxides ont été absorbés par la coupelle, on pèse l'alliage restant d'or et d'argent. La perte indique à combien s'élèvent les quantités de cuivre. Pour séparer ensuite l'or de l'argent, on emploie la méthode par l'acide nitrique, qui a été décrite précédemment (p. 302), et après avoir déduit l'argent qui a été ajouté, on calcule, d'après la perte, quelle était la quantité de celui que l'alliage contenait.

Comme ces méthodes ne donnent pas des résultats fort exacts, et que ceux qu'elles fournissent ne peuvent suffire qu'aux besoins des arts, il est impossible d'y avoir recours dans des analyses scientifiques. Les détails dans lesquels je suis entré précédemment font assez connaître la manière dont on doit s'y prendre pour séparer l'or, tant du cuivre seul, que de l'argent et du cuivre.

XXXII. ÉTAIN.

Détermination de l'étain et de ses oxides. Lorsque l'étain se trouve combiné à l'état métallique avec d'autres métaux, la méthode ordinaire qu'on emploie pour le déterminer quantitativement consiste à le faire bouillir avec de l'acide nitrique, afin de le convertir en oxide stannique, qui est insoluble dans cet acide. Quand, au contraire, il se présente à l'état d'oxide stanneux dans une dissolution, on ajoute de l'acide nitrique à celle-ci, et on la concentre par l'ébullition. L'oxide stanneux se convertit de cette manière en oxide stannique, qui est insoluble dans l'acide nitrique et aussi dans l'acide sulfurique. Cependant, si la liqueur contient une grande quantité d'acide hydrochlorique, un peu d'oxide stannique se trouve dissous par ce dernier. En pareil cas, on ajoute à la dissolution une suffisante quantité d'acide nitrique, et on la concentre par l'évaporation, jusqu'à ce que l'acide hydrochlorique soit en partie détruit, en partie volatilisé. L'oxide stannique insoluble qu'on obtient ainsi, est recueilli sur un filtre, et pesé après avoir été rougi.

On procède de même quand la dissolution contient de l'oxide stannique: on la fait également bouillir avec de l'acide nitrique, et l'on sépare par la filtration l'oxide stannique qui a été mis en liberté. Lors même que la liqueur contiendrait cette sorte d'oxide stannique que donne le chlorure stannique, et qui est en partie soluble dans l'acide nitrique à froid, en la faisant bouillir avec de l'acide nitrique on obtient encore l'autre modification de l'oxide stannique qui est insoluble dans l'acide nitrique.

Quand une dissolution ne contient pas d'autres

principes fixes que de l'oxide stanneux ou de l'oxide stannique, on fait bien, après l'avoir traitée par un excès d'acide nitrique, de l'évaporer jusqu'à siccité et de calciner la masse desséchée dans un creuset de platine. Après la calcination, il reste de l'oxide stannique pur, parce que l'action du feu a dissipé les acides, lorsque ceux-ci sont volatils à l'état de liberté.

Il n'y a pas jusqu'à l'acide sulfurique dont la calcination débarrasse complétement l'oxide stannique. Cependant il convient, après avoir fait rougir l'oxide stannique dans le creuset de platine, et l'avoir pesé, de mettre dessus un petit morceau de carbonate ammoniacal sec, de faire rougir encore une fois le creuset avec force, et de repeser ensuite l'oxide. A l'aide de cette précaution, on dépouille celui-ci des dernières traces d'acide sulfurique et de tout autre acide volatil.

Que l'étain existe à l'état d'oxide stanneux ou d'oxide stannique dans une dissolution, on peut le précipiter complétement par le gaz sulfide hydrique, après avoir étendu la liqueur d'une suffisante quantité d'eau, lorsqu'elle est neutre ou qu'elle contient de l'acide libre. Le gaz sulfide hydrique détermine, dans les dissolutions stanneuses, un précipité brun, qui est du sulfure stanneux, et dans les dissolutions stanniques, un précipité jaune, qui est du sulfure stannique. Ce dernier se dépose bien plus lentement que l'autre. Quand de l'oxide stannique a été précipité d'une dissolution par le gaz sulfide hydrique, et que la liqueur est complétement saturée de gaz, la portion libre de celui-ci retient en dissolution une petite quantité de sulfure d'étain, qui se précipite néanmoins en totalité lorsqu'on fait digérer la liqueur, à une très-douce chaleur, jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus la moindre odeur de sulfide hydrique. Si la dissolution ne contenait que de l'oxide stanneux, après qu'elle est saturée de gaz sulfide hydrique, le sulfure d'étain se précipite avec plus de rapidité, et on doit le recueillir sur un filtre tandis que la liqueur a encore l'odeur du sulfide hydrique.

On pourrait, à la vérité, recueillir sur un filtre pesé le sulfure d'étain obtenu de cette manière, et, après l'avoir séché, déterminer, d'après son poids, la quantité de l'oxide stannique ou de l'oxide stanneux, suivant celui des deux oxides qui existait dans la liqueur. Cependant, lorsqu'on ignore à quel degré d'oxidation l'étain était dans la dissolution, ou quand celle-ci contenait un mélange des deux oxides, il est impossible de procéder ainsi.

La meilleure méthode pour déterminer combien le sulfure d'étain contient d'étain, est la suivante : On lave le sulfure, on le fait sécher, et on le met, soit sec, soit même encore humide, avec le filtre, dans un grand verre à patte, ou mieux dans un flacon à large embouchure, susceptible de recevoir un bouchon de verre. Peu à peu on verse dessus avec circonspection de l'acide nitrique fumant, en veillant à ce que l'action violente de cet acide ne produise pas de perte par projection. L'étain se trouve par là converti en oxide stannique insoluble, et le soufre en acide sulfurique. On pourrait maintenant réunir l'oxide stannique sur un filtre, le faire rougir et le peser, mais il est beaucoup mieux de mettre le tout dans un creuset de platine, et de volatiliser d'abord l'acide nitrique en excès, puis, à une chaleur plus forte, l'acide sulfurique qui a été produit. L'oxide stannique restant est ensuite calciné dans un creuset de platine, il reste ainsi à l'état de pureté, et d'après sa quantité on calcule celle de l'étain. Il est nécessaire, après avoir calciné et pesé une première fois l'oxide stannique, de le traiter par du carbonate ammoniacal, ainsi qu'il a été dit précédemment. Quoique cette méthode soit compliquée, elle n'en mérite pas moins la préférence sur celle qui consiste à calciner fortement le sulfure d'étain au contact de l'air, pour le convertir en oxide stannique. La conversion complète ne s'effectue qu'avec peine et lenteur, pour peu que la quantité de sulfure d'étain sur laquelle on opère soit considérable. Cependant si l'on n'en a que peu à transformer en oxide stannique, cette méthode peut être employée avec beaucoup d'avantage.

La nature nous offre l'oxide stannique, mêlé avec très-peu de substances étrangères, mais dans un tel état de densité, qu'il est insoluble dans les acides. C'est ce qui arrive aussi à de l'oxide stannique artificiel que l'on a fait rougir. Lorsqu'on veut déterminer quantitativement la petite quantité de substances étrangères qui se trouvent mêlées avec l'oxide stannique naturel, il faut diviser ce dernier par la lévigation, le mêler avec trois ou quatre fois son poids de carbonate potassique ou sodique, et faire rougir le tout ensemble. De l'acide carbonique se dégage du carbonate alcalin, ce qui oblige à chauffer peu à peu le mélange. Il faut alors observer les mêmes précautions que celles qui sont nécessaires dans la fusion de l'acide silicique ou des silicates avec les carbonates alcalins, et que je décrirai plus loin fort au long, ce qui me dispense de les énumérer ici. Après avoir été fondu avec l'alcali, l'oxide stannique est soluble dans les acides. On détermine non-seulement l'oxide stannique contenu dans la dissolution, mais encore les substances étrangères qui l'accompagnent.

Manière de séparer l'étain d'autres métaux. — On n'éprouve pas beaucoup de difficultés à séparer l'étain d'autres métaux. S'il s'agit d'un alliage, on le fait bouillir avec de l'acide nitrique. Tous les métaux dont il a été question jusqu'à présent, excepté ceux qu'on appelle nobles, comme le platine, l'or, etc., sont oxidés par l'acide nitrique, et leurs oxides se dissolvent dans cet acide, à l'exception de l'acide stannique. Le mieux ensuite est d'évaporer la dissolution nitrique, avec l'oxide stannique non dissous, jusqu'à ce que l'acide nitrique en excès soit vo-

loutilisé pour la plus grande partie, on y ajoute alors de l'eau et l'on réunit sur un filtre l'oxide stannique, dont on détermine la quantité, ainsi qu'il a été dit précédemment. Les oxides dissous dans la liqueur sont déterminés d'après les méthodes que je ferai connaître plus tard. Si l'alliage contenait du bismuth, il est bon d'ajouter un peu d'acide nitrique à l'eau de lavage, afin qu'il ne se mêle pas de sousel bismuthique à l'oxide stannique. On sépare de cette manière l'étain de ses combinaisons métalliques avec l'argent, le cuivre, le bismuth, le plomb, le cadmium, le nickel, le cobalt, le zinc, le fer et le manganèse.

Si l'alliage contenait du platine et de l'or, peut-être conviendrait-il, pour les séparer de l'étain, d'avoir recours à la méthode décrite p. 308, c'est-à-dire de traiter l'alliage par du chlore gazeux. Il se produirait ainsi du chlorure stannique, qui se volatiliserait, et dont les vapeurs seraient dissoutes par l'eau contenue dans le flacon. De l'or et du platine resteraient combinés avec plus ou moins de chlore, suivant qu'on aurait employé une chaleur plus ou moins forte pour exécuter l'opération. Cependant l'expérience n'a point encore fait connaître si cette méthode donnerait des résultats exacts.

Manière de séparer les oxides d'étain des oxides d'urane, de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse, des terres et des alcalis. — Toutes ces substances, que le gaz sulfide hydrique ne précipite point de dissolutions acides, peuvent être séparées des oxides d'étain non-seulement par l'acide nitrique, mais encore par le gaz sulfide hydrique. Cependant il convient alors, dans la plupart des cas, de rendre les dissolutions acides en y ajoutant de l'acide hydrochlorique. Si les combinaisons des oxides en question avec ceux d'étain sont sous forme solide, il faut essayer de les dissoudre dans de l'acide hydrochlorique. Si elles sont insolubles, ou très-peu solubles, on parvient, dans beaucoup de cas, après les avoir pulvérisées, à les dissoudre dans de l'acide sulfurique concentré, qui a été étendu d'une petite quantité d'eau. La dissolution peut ensuite être étendue d'eau avec circonspection, et on en précipite les oxides d'étain par le moyen du gaz sulfide hydrique. Mais si la combinaison est insoluble aussi dans l'acide sulfurique, il faut la faire rougir avec trois ou quatre fois son poids de carbonate potassique ou sodique, après quoi, on peut dissoudre la masse rougie dans de l'acide hydrochlorique.

Manière de séparer les oxides d'étain des oxides de mercure, d'argent, de cuivre, de bismuth, de plomb et de cadmium. — Ces oxides étant précipitables de dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, on peut les séparer des oxides d'étain, en saturant d'abord la dissolution concentrée avec de l'ammoniaque, et y versant ensuite un excès de sulfhydrate ammoniaque: de cette manière, il n'y a que les sulfures d'étain qui se dissolvent, tandis que les autres sulfures métalliques restent sans se dissoudre.

Le sulfure stannique est beaucoup plus soluble dans un excès de sulfhydrate ammonique que le sulfure stanneux. Ce dernier y serait peut-être insoluble, si l'on pouvait obtenir le sulfhydrate ammonique exempt de tout excès de soufre. Ce qu'il y a de mieux à faire, c'est d'introduire le tout dans un matras qui ne soit pas entièrement plein avec un bouchon, et de le faire digérer à une très-douce chaleur; de cette manière, les sulfures métalliques insolubles dans le sulfhydrate ammonique se séparent mieux, et la dissolution du sulfure d'étain s'opère avec plus de facilité. Si l'étain était à l'état d'oxide stanneux dans la dissolution, on ajoute un peu de soufre en poudre au sulfhydrate ammonique dont on se sert, ce qui donne naissance à du sulfure stannique, lequel est très-soluble dans le réactif. On sépare par la filtration les sulfures métalliques qui ne se sont point dissous, et on les lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfhydrate ammonique. Après quoi on les examine d'après les méthodes qui ont été indiquées précédemment, afin de déterminer la quantité des métaux qu'ils contiennent. A la liqueur séparée par la filtration, et étendue d'eau, on ajoute avec circonspection assez d'acide hydrochlorique pour la rendre faiblement acide: du sulfure d'étain se sépare, au milieu d'un dégagement de gaz sulfide hydrique. On laisse la liqueur en digestion, à une douce chaleur, jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du sulfide hydrique; alors on sépare le sulfure d'étain par la filtration, et on le convertit en oxide stannique, en suivant la marche qui a été tracée précédemment.

S'il se trouvait par hasard dans une dissolution de l'oxide stannique, de l'oxide stanneux et de l'oxide argentique, il faudrait recourir au sulfhydrate ammonique pour séparer ces oxides l'un de l'autre, d'après le procédé qui a été donné précédemment. On obtient un résultat inexact lorsqu'on verse de l'acide hydrochlorique dans la liqueur acide, pour en précipiter l'oxide argentique à l'état de chlorure argentique, parce qu'il arrive souvent qu'un peu d'oxide stannique se précipite en même temps que ce dernier.

Manière de déterminer les quantités respectives de l'oxide stanneux et de l'oxide stannique, quand ces deux oxides existent ensemble. — Lorsqu'une dissolution contient à la fois de l'oxide stanneux et de l'oxide stannique, ou du chlorure stanneux et du chlorure stannique, et qu'on veut déterminer les quantités de l'un et de l'autre, la meilleure méthode qu'on puisse employer pour y parvenir est la suivante: On verse peu à peu la dissolution d'étain dans une dissolution de chlorure mercurique, dont une portion est convertie par l'oxide ou le chlorure stanneux en chlorure mercureux, qui se sépare sous la forme d'un précipité insoluble, en paillettes cristallines. On réunit ce précipité sur un

filtre pesé, on le fait sécher à une très-douce chaleur, et on le pèse. D'après son poids, il est facile de calculer la quantité d'oxide ou de chlorure stanneux qui existe dans la liqueur, au moyen des tables annexées à cet ouvrage.

On détermine la quantité d'étain contenue dans la dissolution, en prenant une autre portion de cette liqueur et la traitant par l'une des méthodes qui ont été indiquées précédemment, mais de préférence par le gaz sulfide hydrique. On peut aisément ensuite, d'après la quantité de l'étain, trouver celle du chlorure ou de l'oxide stannique.

En précipitant le chlorure mercureux, il faut avoir soin de verser goutte à goutte la dissolution d'étain dans celle de chlorure mercurique, et non point celle-ci dans l'autre. Il faut aussi que le chlorure mercurique soit en excès, parce qu'autrement, dans l'un et l'autre cas, le chlorure mercureux pourrait se réduire en mercure métallique. Enfin, il est nécessaire de chauffer le tout, et de ne recueillir le chlorure mercureux qu'après un long espace de temps.

XXXIII. TITANE.

Détermination de l'acide titanique. — L'ammoniaque est le meilleur réactif pour précipiter le titane de ses dissolutions, dans lesquelles il existe à l'état d'acide titanique. Le précipité est volumineux, et ressemble à de l'alumine précipitée. Il faut éviter de mettre un grand excès d'ammoniaque, parce qu'il pourrait résulter de là que des traces extrêmement faibles d'acide titanique restassent en dissolution. C'est pourquoi il est bon, après avoir opéré la précipitation par l'ammoniaque, de laisser le tout tranquille dans un endroit échauffé, jusqu'à ce que la plus grande partie de l'alcali qu'on a mis en excès se soit volatilisée. Le volumineux précipité d'acide titanique se resserre beaucoup sur lui-même par l'effet de la dessiccation. Lorsqu'il est sec, on le fait rougir et on le pèse : la calcination lui fait acquérir un grand éclat. La pesée doit être faite dans un creuset de platine bien couvert, aussitôt après le refroidissement, parce qu'autrement l'acide titanique augmenterait un peu de poids en absorbant de l'humidité.

Souvent on a précipité l'acide titanique de ses dissolutions acides, en faisant bouillir longtemps la liqueur, ce qui rendait ce corps insoluble dans l'acide qui le tenait dissous, et permettait de l'obtenir sous la forme d'un précipité pesant. Cependant, quelque long temps qu'on ait fait durer l'ébullition, la liqueur retient toujours une certaine quantité d'acide titanique, qu'on ne peut ensuite obtenir qu'en évaporant le tout jusqu'à siccité. Quand on filtre l'acide titanique précipité par l'ébullition, la liqueur passe claire à travers le papier, tant qu'elle est acide; mais si l'on tente de laver l'acide titanique avec de l'eau pure, celle-ci passe laiteuse, et lorsqu'on prolonge le lavage, elle finit par entraîner tout l'acide titanique, dont il ne reste par conséquent plus rien sur le filtre, lors même que celui-ci est en papier fort. On ne peut obvier à cet inconvénient qu'en se servant, pour opérer le lavage, d'une eau acidulée par l'addition d'un acide, mais qui dissout toujours un peu d'acide titanique. Le seul cas, suivant *Berzélius*, dans lequel on puisse précipiter l'acide titanique en totalité par l'ébullition, lorsque la liqueur a été étendue d'une grande quantité d'eau, est celui où il se trouve dissous dans de l'acide sulfurique.

Les causes dont il vient d'être fait mention s'opposent à ce qu'on puisse dégager l'acide titanique d'autres substances en faisant bouillir la dissolution acide, et le séparer par la filtration de ces autres substances, qui sont restées dissoutes. Quand bien même l'acide titanique aurait été précipité en totalité, ce qui n'est pas, le lavage du précipité présenterait tant de difficultés, que, par cela seul, on ne pourrait point avoir recours à cette méthode d'analyse. On a proposé de laver l'acide titanique précipité par l'ébullition, avec des dissolutions de sels ammoniaques, assurant que c'était là un moyen d'éviter que la liqueur passât laiteuse à travers le filtre; mais l'on ne parvient point ainsi à l'inconvénient, ou bien l'acide titanique obstrue si complétement les pores du papier, que l'eau de lavage ne peut plus filtrer. On peut bien, en ajoutant un peu d'ammoniaque à cette eau, obtenir qu'elle passe claire à travers le filtre; mais quand la substance qu'on veut séparer de l'acide titanique est précipitable par l'ammoniaque, cette addition réduit au néant le but qu'on se propose en exécutant le lavage.

On a conseillé aussi, après avoir opéré la précipitation de l'acide titanique par l'ébullition, d'évaporer la dissolution acide jusqu'à siccité, ou presque, et de traiter le résidu par de l'eau pure ou rendue acide, mais toutes ces méthodes sont trop imparfaites pour donner des résultats qui se rapprochent, même de loin, de la vérité. C'est pourquoi, lorsqu'il s'agit de séparer quantitativement l'acide titanique de substances étrangères, on est obligé de suivre une autre marche, mais cette séparation entraîne souvent de si grandes difficultés, qu'on est loin encore d'en être arrivé à pouvoir l'effectuer d'une manière exacte et rigoureuse.

Quand on a fait rougir l'acide titanique, après la calcination, il est aussi complétement insoluble dans l'acide hydrochlorique que celui qu'on rencontre dans la nature sous le nom de rutile. Si alors il n'est pas parfaitement pur, et qu'on veuille déterminer d'une manière exacte la quantité de substances étrangères qui se trouvent mêlées avec lui, il faut, après l'avoir divisé par la lévigation, le mêler, dans un grand creuset de platine, avec trois ou quatre fois son poids de carbonate potassique ou sodique, et faire rougir le tout. La calcination doit être exécutée avec ménagement et lenteur, car si l'on chauffait trop rapidement et avec trop de force, l'acide titanique chasserait trop brus-

quement l'acide carbonique du carbonate alcalin, et il pourrait résulter de là une perte, par l'effet de la projection. En fondant l'acide titanique avec les carbonates alcalins, il faut observer les mêmes précautions que pendant la fusion de l'acide silicique ou des silicates avec ces substances. Comme elles seront décrites au long dans la suite, je puis me dispenser de les faire connaître ici. Le titanate alcalin que l'on obtient est complètement soluble dans l'acide hydrochlorique. On détermine alors dans cette dissolution l'acide titanique et les autres substances qui se trouvaient combinées avec lui.

On peut aussi, pour rendre l'acide titanique calciné soluble dans les acides, le chauffer avec de l'acide sulfurique concentré, qu'on a étendu d'une égale quantité d'eau, et quand la dissolution est achevée, étendre la liqueur d'eau. L'acide titanique devenu insoluble dans les acides par la calcination, peut également être rendu soluble par sa fusion avec du bisulfate potassique, la masse fondue se dissout dans l'eau. Le même procédé est applicable pour décomposer le rutile et en général toutes les combinaisons de l'acide titanique qui sont insolubles dans les acides.

Manière de séparer l'acide titanique des oxides d'étain, d'or, de platine, d'osmium, d'iridium, de palladium, de mercure, d'argent, de cuivre, du bismuth, de plomb et de cadmium. — Comme l'acide titanique n'est point précipité de dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, on peut par là le séparer de tous ces oxides, que le gaz précipite d'une dissolution acide, à l'état de sulfures métalliques.

Manière de séparer l'acide titanique des oxides de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse. — On peut employer la méthode suivante pour séparer l'acide titanique des oxides qui, comme ceux de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse, sont précipités d'une dissolution neutre ou alcaline, par le sulfhydrate ammonique, à l'état de sulfures métalliques. A la dissolution, qui ne peut être ordinairement qu'acide, on ajoute une dissolution d'acide tartrique, qui rend imprécipitable par l'ammoniaque, non-seulement l'acide titanique, mais encore presque tous les oxides que la liqueur peut contenir avec lui. Ensuite on sursature la dissolution avec de l'ammoniaque, qui ne produit pas de précipité quand on a mis assez d'acide tartrique. On ajoute alors à cette liqueur ammoniacale du sulfhydrate ammonique, qui ne précipite pas l'acide titanique, mais précipite les autres oxides à l'état de sulfures métalliques. On réunit ceux-ci sur un filtre, et on les lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfhydrate ammonique. Pour déterminer, d'après ces sulfures métalliques, à combien s'élevait la quantité d'oxides dans la dissolution, on les traite de la manière qui a été exposée précédemment.

Il est plus difficile maintenant de déterminer la quantité de l'acide titanique contenu dans la liqueur filtrée. Si cette liqueur ne contient pas d'autre substance fixe que l'acide titanique, on n'a pas besoin de détruire par un acide le sulfhydrate ammonique qui a été mis en excès; on évapore de suite jusqu'à siccité, et l'on fait rougir le résidu, au contact de l'air, dans un creuset ou dans une petite capsule de platine, dont le poids est connu, jusqu'à ce que tout ce qui est volatil soit dissipé, et que le charbon de l'acide tartrique soit complètement brûlé. Il ne reste ensuite que de l'acide titanique, dont on détermine le poids. Cependant il est difficile de brûler totalement le charbon, dans un creuset de platine, sur une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, mais la combustion s'opère d'une manière facile et complète en mettant le creuset de platine taré dans le moufle d'un petit fourneau d'essai échauffé. Si l'acide tartrique dont on s'est servi contenait de la chaux, ce qui arrive presque toujours à celui qu'on tire des fabriques de produits chimiques, la totalité de cette chaux se trouve avec l'acide titanique, dont elle augmente naturellement beaucoup le poids. En pareil cas, il faut mêler l'acide titanique qu'on a obtenu avec trois ou quatre fois son poids de carbonate potassique ou sodique sec, et fondre le tout dans un creuset de platine. On verse de l'acide hydrochlorique étendu sur la masse fondue, qui s'y dissout complètement, lorsqu'on évite l'emploi de la chaleur. On étend d'eau la dissolution, et on en précipite l'acide titanique par l'ammoniaque.

Cette méthode convient principalement pour séparer l'acide titanique des oxides du fer, avec lesquels il contracte des combinaisons qui se rencontrent dans la nature. Mais comme l'acide titanique est ordinairement uni à la fois avec de l'oxide ferrique et avec de l'oxide ferreux, l'analyse doit être exécutée sur deux portions distinctes de la combinaison. Après avoir divisé par la lévigation et desséché ces deux portions, dont on connaît le poids, on les met dans un flacon hermétiquement bouché à l'émeri, et on les dissout avec de l'acide hydrochlorique fort, elles ne laissent qu'un très-faible résidu, qui consiste en acide titanique impur. A l'une des dissolutions on ajoute une solution de chlorure auro-sodique, afin de déterminer, d'après la quantité d'or qui se précipite, celle d'oxide ferreux contenue dans la substance, en suivant la méthode qui a été décrite p. 243. On pèse l'or précipité, et on le dissout dans de l'eau régale faible, qui laisse de l'acide titanique impur, on fait rougir ce résidu, et on en détermine le poids, que l'on soustrait de celui de la masse, le considérant ainsi comme ne faisant pas partie essentielle de la combinaison. A l'autre dissolution on ajoute de la dissolution de sulfide hydrique, afin de déterminer la quantité de l'oxide ferrique, ainsi qu'il a été dit p. 262. Le soufre qu'on obtient est pesé sur un filtre dont on connaît le poids, puis brûlé, il reste une petite quantité d'acide titanique impur, dont on déter-

poids, qu'on défalque, tant de celui du soufre, que de celui de la combinaison mise en expérience. La liqueur séparée du soufre par la filtration est mêlée avec de l'acide tartrique, puis sursaturée avec de l'ammoniaque; ensuite on y verse du sulfhydrate ammonique, pour en précipiter le fer à l'état de sulfure, et l'on convertit celui-ci, suivant le procédé décrit p. 253, en oxide ferrique, d'après lequel on détermine la quantité de fer qui existe dans la substance. La quantité de fer qu'on trouve de cette manière doit s'accorder avec celle que le calcul indique dans l'oxide ferreux et l'oxide ferrique. On peut déterminer l'acide titanique dans la liqueur séparée du sulfure de fer par la filtration.

Mosander (*Poggendorff's Annal.*, Bd. XIX, S. 211) a suivi une autre méthode pour analyser les combinaisons de l'acide titanique avec les oxides du fer. Après avoir divisé la combinaison par la lévigation, et fait sécher la poudre, il pesa une certaine quantité de cette dernière, qu'il introduisit dans un tube de porcelaine, et qu'il y fit rougir, au milieu d'un courant de gaz hydrogène pur et desséché par du chlorure calcique, jusqu'à ce qu'il ne se produisît plus d'eau par la réduction des oxides de fer, ce dont il était facile de s'assurer au moyen d'un tube de verre adapté au tube de porcelaine, et dans lequel se condensaient les vapeurs aqueuses entraînées par le gaz hydrogène. On continua à faire rougir le tube pendant une demi-heure après le moment où l'eau cessa de paraître. L'expérience exigea en tout deux heures et demie à trois heures. La combinaison retirée du tube de porcelaine, doit être mise dans une capsule de porcelaine, car, si on employait une feuille de platine pour la recevoir, une petite quantité du fer réduit se combinerait avec le platine. La perte que la combinaison a subie dans son poids indique la quantité d'oxygène qui s'en est dégagé. Le résidu, qu'on a laissé refroidir dans le gaz hydrogène, est un peu agglutiné. Après avoir été pesé, il fut traité par de l'acide hydrochlorique étendu, qui dissolvit le fer avec dégagement de gaz hydrogène. Cependant il fallut recourir à de l'acide hydrochlorique plus fort, et laisser digérer le tout à la chaleur, pour extraire les dernières portions du fer, parce que la présence de l'acide titanique rendait plus difficile le contact du réactif avec ce métal. L'acide titanique resta sans se dissoudre.

On a recours aux moyens connus pour déterminer le fer dans la dissolution hydrochlorique. Si, indépendamment des oxides du fer et de l'acide titanique, la combinaison contient d'autres substances encore, on emploie les méthodes qui ont été décrites précédemment pour dégager celles-ci des oxides du fer. Après avoir évaporé jusqu'à siccité la dissolution de laquelle l'oxide ferrique avait été précipité, et après avoir fait rougir la masse sèche, on obtient quelquefois une petite quantité d'un résidu insoluble dans l'acide hydrochlorique, qui consiste en acide titanique, mêlé avec un peu d'acide silicique.

L'acide titanique non dissous par l'acide hydrochlorique n'est jamais parfaitement pur, il a un aspect plus ou moins gris plombé. Rougi à l'air libre, après avoir été séché, il devient d'un jaune de rouille plus ou moins prononcé, et perd environ un demi pour cent de son poids. La couleur grise provient par conséquent d'une petite quantité de charbon.

L'acide titanique est ensuite dissous, à la faveur de l'ébullition, dans de l'acide sulfurique concentré, qu'on a étendu d'un peu d'eau. Cet acide laisse quelquefois une faible quantité d'acide silicique.

La dissolution acide est évaporée, pour volatiliser la majeure partie de l'acide sulfurique en excès. Le résidu est dissous dans de l'eau, et la dissolution traitée par le gaz sulfide hydrique, qui en précipite une petite quantité de sulfure d'étain. Ensuite on ajoute de l'acide tartrique à la liqueur, et on la sursature avec de l'ammoniaque; le sulfhydrate ammonique en précipite alors des traces faibles de sulfure de fer et quelquefois de sulfure de manganèse.

Berthier (Ann. de Chimie et de Physique, t. L, p. 367) a proposé une autre méthode pour séparer l'acide titanique dissous des oxides du fer. Dans cette méthode on fait passer jusqu'à saturation du gaz hydrogène sulfuré à travers la dissolution hydrochlorique, et l'on y ajoute ensuite un excès d'ammoniaque, qui précipite l'acide titanique en même temps que le sulfure de fer produit. On laisse le précipité se déposer à l'abri du contact de l'air, on en décante la plus grande quantité possible du liquide surnageant, qui contient du sulfhydrate ammonique; après quoi on ajoute de suite au précipité la quantité nécessaire d'une dissolution d'acide sulfureux dans l'eau, pour qu'on puisse reconnaître la présence de cet acide à l'odeur. Par ce moyen le sulfure de fer est converti en hyposulfite ferreux, qui se dissout, tandis que l'acide titanique reste à l'état de précipité blanc sans se dissoudre. On le filtre, on le lave et on en détermine le poids. Prenant ensuite la liqueur séparée de l'acide titanique par la filtration, on la traite par l'acide nitrique pour suroxider le fer, et on en précipite ce métal à l'état d'oxide ferrique.

L'acide titanique dissous par l'excès d'acide sulfureux dont on a fait usage, si tant est qu'il en ait pu se dissoudre quelque trace, se sépare complètement par l'ébullition de la liqueur.

Cette méthode de séparer l'acide titanique des oxides du fer, peut également, servir suivant *Berthier*, à isoler l'acide titanique des oxides du manganèse, du zinc, du cobalt, du nickel, ainsi que de ceux de l'urane.

Manière de séparer l'acide titanique de la zircone. — Les plus grandes difficultés se présentent quand il est question de séparer l'acide titanique de substances qui ne peuvent point

être précipitées, à l'état de sulfures métalliques, par le gaz sulfide hydrique ou par le sulfhydrate ammonique, mais que l'ammoniaque précipite complétement, aussi bien que l'acide titanique. La nature nous offre souvent l'acide titanique combiné avec certaines de ces substances, en particulier avec la zircone; cependant nous ne connaissons jusqu'à présent aucun moyen de séparer quantitativement l'un de l'autre les deux oxides, entre lesquels il y a tant de rapports, sous le point de vue de leurs propriétés. L'acide titanique acquiert aussi, quand il est combiné avec de la zircone, certaines propriétés qu'il ne présente pas dans toute autre circonstance.

Manière de séparer l'acide titanique des oxides du cérium et de l'yttria. — On a également de la peine à séparer l'acide titanique des oxides du cérium et de l'yttria, qui l'accompagnent dans certaines combinaisons que la nature nous offre. On ne peut l'isoler de ces corps qu'en faisant bouillir pendant long-temps la dissolution étendue d'eau dans l'acide sulfurique, ce qui précipite l'acide titanique. Après avoir recueilli celui-ci sur un filtre, on sépare les oxides de cérium et l'yttria de la liqueur filtrée, en suivant la marche qui a été tracée p. 249. La séparation ne saurait être effectuée au moyen du carbonate ammoniacal, parce que l'acide titanique n'est pas absolument insoluble dans ce réactif.

Manière de séparer l'acide titanique de la glucine et de l'alumine. — On a recours au même procédé pour séparer l'acide titanique de la glucine et de l'alumine. La séparation ne peut être opérée par la dissolution de potasse pure, dans laquelle l'acide titanique n'est point entièrement insoluble.

Manière de séparer l'acide titanique de la magnésie. — On peut séparer l'acide titanique de la magnésie à l'aide de l'ammoniaque, après avoir ajouté à la dissolution assez de chlorure ammonique pour que l'alcali volatil ne précipite point la magnésie.

Manière de séparer l'acide titanique de la chaux. — Au moyen de l'ammoniaque, on sépare très-bien l'acide titanique de la chaux, avec laquelle il existe combiné dans le minéral auquel on donne le nom de sphène ou titanite, seulement il faut avoir soin, en filtrant, de garantir, autant que possible, l'acide titanique précipité du contact de l'air atmosphérique, afin qu'il ne se mêle point de carbonate calcique avec lui.

Manière de séparer l'acide titanique de la strontiane et de la baryte. — On sépare l'acide titanique de ces terres par l'acide sulfurique, qui les précipite.

Manière de séparer l'acide titanique des alcalis. — C'est l'ammoniaque qu'on emploie pour séparer l'acide titanique des alcalis fixes.

Lorsque l'acide titanique est combiné avec des bases fixes, ces combinaisons sont solubles dans l'acide hydrochlorique, même après avoir été rougies. C'est ce qui arrive, par exemple, aux combinaisons de l'acide titanique avec l'oxide ferreux, l'oxide ferrique et la chaux, qui se rencontre dans la nature. Les combinaisons d'acide titanique avec la potasse et la soude, qu'on fabrique de toutes pièces, se dissolvent également dans l'acide hydrochlorique, même après avoir été rougies, pourvu qu'elles ne contiennent pas trop peu d'alcali et une trop grande quantité d'acide titanique. Pour que les titanates naturels soient solubles dans cet acide, il faut les réduire en poudre fine par la lévigation, et ensuite les faire sécher à une douce chaleur, alors on les pèse, et on verse dessus de l'acide hydrochlorique fort, dans un flacon qui puisse être clos hermétiquement avec un bouchon de verre. Elles s'y dissolvent, à la vérité, avec beaucoup de lenteur, mais d'une manière complète. Ordinairement il reste un peu d'acide titanique impur, dont on détermine la quantité. Le concours d'une chaleur très-modérée fait bien que ces titanates se dissolvent avec plus de rapidité dans l'acide hydrochlorique; cependant il faut user alors d'une grande circonspection, parce qu'une chaleur un peu trop forte précipiterait l'acide titanique dissous, à l'état insoluble.

On parvient plus aisément à rendre solubles les combinaisons qui ne jouissent pas d'une grande solubilité dans l'acide hydrochlorique, en les réduisant à l'état de poudre très-fine, les fondant avec du carbonate potassique ou sodique, et traitant la masse fondue par l'acide hydrochlorique, ou aussi en les fondant avec du bisulfate alcalin, ou enfin en les faisant digérer avec de l'acide sulfurique concentré, ainsi qu'il a été dit précédemment.

XXXIV. ANTIMOINE.

Détermination de l'antimoine et de ses oxides. — Que l'antimoine existe, dans des dissolutions, à l'état d'oxide antimonique, d'acide antimonieux ou d'acide antimonique, on ne peut l'en précipiter d'une manière complète qu'en faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur acide et étendue. Il se précipite du sulfure d'antimoine d'un rouge orangé. Lorsque la dissolution contient de l'oxide antimonique, le précipité a une teinte rouge briquetée, si la liqueur tient en dissolution de l'acide antimonieux ou de l'acide antimonique, la couleur du précipité tire sur le jaune, mais ces nuances dépendent aussi du plus ou moins de dilution de la liqueur.

Comme la plupart des dissolutions acides concentrées d'antimoine se décomposent et donnent un précipité blanc, quand on les étend d'eau, il est bon, avant d'y verser de l'eau, d'y ajouter de l'acide tartrique pur, en quantité convenable. Après cette addition, on peut les étendre d'autant d'eau que l'on veut, sans qu'elles de-

viennent laiteuses. Il est prudent de prendre autant que possible cette précaution, car il vaut toujours mieux faire passer du gaz sulfide hydrique à travers une liqueur claire, qu'à travers une dissolution laiteuse, attendu que avec quelque circonspection qu'on procède dans ce dernier cas, il peut souvent arriver qu'une portion du précipité, surtout lorsque celui-ci est pesant, se soustraie à l'action du gaz sulfide hydrique.

Après qu'on a fait arriver dans la dissolution assez de gaz sulfide hydrique pour qu'elle en soit parfaitement saturée et qu'elle en exhale l'odeur avec force, on laisse la liqueur reposer à une chaleur extrêmement douce, jusqu'à ce que l'odeur du sulfide hydrique ait disparu. Cette précaution est indispensable, parce que le liquide saturé de gaz sulfide hydrique retient en dissolution des traces assez considérables de sulfure d'antimoine, qui se précipitent en totalité lorsque la liqueur ne contient plus du tout de sulfide hydrique libre. On recueille ensuite le sulfure d'antimoine sur un filtre exactement pesé, on le lave avec de l'eau pure, et on le fait sécher à une chaleur extrêmement douce, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids, alors on le pèse.

Il n'y a qu'un petit nombre de cas où l'on puisse calculer la quantité de l'antimoine d'après le poids du sulfure d'antimoine. Ce ne doit être que quand on sait d'une manière positive que le métal existait à l'état d'oxide antimonique dans la dissolution. Or, ce cas n'a lieu qu'après qu'on a dissous de l'oxide antimonique ou des sulfures d'antimoine dans de l'acide hydrochlorique concentré. Mais, même alors, le sulfure d'antimoine contient une petite quantité de soufre en excès, qui s'est séparé de la dissolution par l'effet de la décomposition que l'air a fait subir au sulfide hydrique libre qui s'y trouvait dissous. Quand il s'agit de dissolutions dans l'eau régale, on a toujours des mélanges de plusieurs degrés d'oxidation de l'antimoine, et, en présence de l'acide tartrique, on précipite alors des dissolutions d'acide antimonieux un sulfure d'antimoine qui ne correspond point à ce degré d'oxidation du métal, mais à l'oxide antimonique.

Cependant, lorsqu'on veut calculer la quantité de l'antimoine ou de l'oxide antimonique d'après le poids d'un sulfure d'antimoine sec qui a été précipité d'une dissolution antimonique, il ne faut jamais négliger d'en traiter une petite quantité par de l'acide hydrochlorique concentré, s'il se dissout complètement dans cet acide, avec dégagement de gaz sulfide hydrique, on peut être certain qu'il correspond à l'oxide antimonique, mais si l'on obtient un résidu de soufre, il faut rechercher combien un poids connu du sulfure d'antimoine contient d'antimoine, et déterminer d'après cela la quantité totale de ce dernier métal. C'est ce qui doit toujours avoir lieu quand l'antimoine existait à un degré plus élevé d'oxidation dans la dissolution de laquelle il a été précipité par le gaz sulfide hydrique.

On peut choisir entre deux méthodes pour déterminer combien le sulfure qu'on a obtenu contient d'antimoine. L'une de ces méthodes est la suivante. Après avoir exactement pesé le sulfure sec, avec le filtre, on en retire la plus grande partie, c'est-à-dire tout ce qu'on peut enlever sans frotter le filtre, et on le met dans un matras, puis on pèse le filtre, avec ce qui y adhère encore, pour connaître avec précision la quantité de sulfure sur laquelle on va opérer. On fait tomber de l'acide nitrique fumant dans le matras, goutte à goutte, et avec la plus grande circonspection, en évitant toute projection qui pourrait résulter d'une action trop vive de la part de l'acide. On verse ensuite davantage d'acide nitrique, puis on ajoute autant d'acide hydrochlorique qu'il en faut pour dissoudre complètement l'antimoine. Si, au lieu d'acide nitrique fumant, on employait de l'acide nitrique plus faible, ou de l'eau régale qui ne fût pas très-forte, il pourrait arriver qu'une faible trace de gaz sulfide hydrique se dégageât du sulfure d'antimoine réduit en particules très-déliées, ce qu'il faut éviter soigneusement. Cependant on peut aussi se servir d'un acide nitrique plus faible pour opérer l'oxidation du sulfure d'antimoine, seulement on doit alors le chauffer presque jusqu'au degré de l'ébullition, avant de le verser sur le sulfure; plus tard on ajoute également de l'acide hydrochlorique, afin de dissoudre d'une manière complète l'antimoine qui s'est oxidé.

On laisse alors l'eau régale en digestion avec le sulfure jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un peu de soufre jaune, ou que même ce corps soit dissous. Ordinairement tout le soufre s'oxide d'une manière complète lorsqu'on a employé de l'acide nitrique fort et fumant, et s'il en reste, la quantité en est toujours très-peu considérable. On ajoute à la dissolution une suffisante quantité d'acide tartrique, et on l'étend d'eau, puis on recueille sur un très-petit filtre pesé le soufre qui a pu rester sans se dissoudre, on le fait sécher avec soin à une chaleur extrêmement douce, et on en détermine le poids. On verse dans la liqueur filtrée une dissolution de chlorure barytique, jusqu'à ce qu'il cesse de s'y former un précipité, puis on chauffe le tout très-modérément, afin que le précipité de sulfate barytique se réunisse bien. On le recueille sur un filtre et on le lave. Le lavage du sulfate barytique exige beaucoup de temps dans ce cas, il est bon de l'exécuter avec de l'eau chaude. Après que le sel est sec, on le fait rougir, et on en détermine le poids, d'après lequel on calcule la quantité de soufre qu'il contient. Lorsque du soufre est resté sans se dissoudre pendant le traitement du sulfure avec l'eau régale, on en ajoute la quantité à celle qui existe dans le sulfate barytique. Puis on déduit la totalité du soufre de la quantité de sul-

fure sur lequel on a opéré, et on apprend ainsi combien ce sulfure contenait d'antimoine.

L'autre méthode, pour déterminer la quantité d'antimoine contenue dans le sulfure d'antimoine, consiste à peser une certaine quantité de ce dernier, et à le chauffer dans une atmosphère de gaz hydrogène, ce qui procure de l'antimoine métallique, dont on détermine le poids. On emploie pour cela un appareil semblable à celui qui sert pour la réduction de l'oxide cobaltique, et qui est représenté Pl. II, fig. 3. Après que le sulfure d'antimoine a été séché sur un filtre pesé, et qu'on l'a pesé lui-même, on en prend tout ce qu'on peut détacher du filtre, et on l'introduit dans un appareil exactement pesé, qui consiste en une boule de verre, aux deux côtés de laquelle sont soudés des tubes de verre. On cherche à faire entrer tout dans la boule, et avec la barbe d'une plume, on nettoie les tubes qui garnissent les deux côtés de cette boule, on pèse alors l'appareil, et l'on connaît par là combien de sulfure d'antimoine va être mis en expérience. Tout étant ainsi disposé, on fait passer du gaz hydrogène sec à travers l'appareil, et, quand il en est rempli, on chauffe peu à peu la boule contenant le sulfure d'antimoine. Si la composition de ce dernier est telle qu'elle corresponde à celle de l'oxide antimonique, tout le soufre se convertit en gaz sulfide hydrique, et l'antimoine reste. Si l'on a affaire à un degré de sulfuration plus élevé de l'antimoine, ou à un mélange de plusieurs degrés de sulfuration, il reste également de l'antimoine métallique, mais il se sublime d'abord du soufre, et il se forme ensuite du gaz sulfide hydrique. Le soufre se dépose d'abord à la partie supérieure de la boule, mais, par la continuité de la chaleur et par l'effet du courant de gaz hydrogène, il se trouve continuellement repoussé vers l'extrémité du tube de verre qui est le plus éloigné du flacon dans lequel a lieu le dégagement. Au moyen d'une petite lampe à esprit de vin, on chasse ce soufre du tube, à mesure qu'il se sublime, et lorsqu'on voit qu'il ne se volatilise plus de soufre, qu'il ne se dégage également plus de gaz sulfide hydrique, on laisse refroidir l'appareil, en continuant toujours à y faire arriver le courant de gaz hydrogène. Après le refroidissement complet, on démonte l'appareil et on le pèse. La perte de poids qu'on trouve, consiste en soufre, ce qui reste est l'antimoine.

Cette méthode ne donne point un résultat aussi exact que la précédente. On ne saurait éviter qu'il se sublime une petite quantité d'antimoine, qui se dépose à la partie supérieure de la boule, et qui pénètre même jusque dans le tube, lorsque la chaleur est forte pendant l'opération, si, au contraire, on emploie une chaleur plus faible, le soufre n'est pas expulsé en totalité du sulfure d'antimoine. En outre, le gaz hydrogène entraîne réellement aussi une quantité extrêmement faible d'antimoine, ce qui fait que, sur la fin, il brûle avec une flamme qui répand une fumée presque imperceptible d'antimoine, et qui dépose des traces très-légères d'oxide antimonique à l'orifice du tube où l'on enflamme le gaz. Il résulte de cette circonstance que, dans la plupart des analyses, on obtient un peu moins d'antimoine et plus de soufre qu'on n'en devrait réellement obtenir, parce que la quantité de soufre se déduit de la perte en poids qu'on constate. Cependant la quantité d'antimoine qui est perdue de cette manière s'élève ordinairement à un demi pour cent, tout au plus, lorsqu'on a agi avec la circonspection convenable. Plus on chauffe lentement le sulfure d'antimoine dans les premiers momens, et moins il se volatilise d'antimoine. C'est sur la fin seulement qu'on doit donner une chaleur plus forte pendant quelques instans. L'antimoine réduit ne se réunit point en un seul culot, mais reste sous la forme de plusieurs petits grains métalliques. Si, pendant l'affluence du courant de gaz hydrogène, on a chauffé très-long temps le sulfure d'une manière douce, on obtient l'antimoine réduit offrant des surfaces cristallines, qui, par leur éclat, lui donnent une couleur plus noire que celle du métal dont la réduction a été opérée sous l'influence d'une chaleur plus forte.

On pourrait bien, en les chauffant à l'abri de l'air, réduire les degrés élevés de sulfuration de l'antimoine à l'état du plus bas sulfure de ce métal, et calculer d'après cela la quantité de l'antimoine, mais ce procédé ne donne point un résultat exact, tant parce que le plus bas degré de sulfuration de l'antimoine n'est pas lui-même parfaitement fixe au feu, que parce que l'air atmosphérique contenu dans la petite cornue ou dans le matras qu'on serait obligé d'employer pour faire l'opération, donnerait naissance à un peu d'oxide antimonique, qui, en s'unissant au soufre sublimé dans le col de la cornue, formerait une combinaison de sulfure d'antimoine et d'oxide antimonique.

Manière de séparer l'antimoine d'autres métaux. — Quant à ce qui concerne la manière de séparer l'antimoine d'autres métaux, on emploie souvent, lorsqu'il s'agit d'alliages, l'acide nitrique, qui oxide l'antimoine, et laisse l'oxide antimonique sans le dissoudre, tandis que les oxides des autres métaux sont dissous par lui. Cependant l'acide nitrique ne donne pas, quand on l'emploie pour analyser les alliages d'antimoine, un résultat aussi exact que celui qu'on obtient lorsqu'on s'en sert pour séparer l'étain d'autres métaux. L'oxide antimonique n'est pas aussi insoluble que l'oxide stannique dans l'acide nitrique, ce qui fait que la liqueur qu'on sépare par la filtration, outre les oxides dissous, contient encore des traces assez considérables d'oxide antimonique. Il ne faut donc pas employer cette méthode pour faire l'analyse des combinaisons métalliques qui contiennent de l'antimoine. La meilleure, pour isoler ce métal

des autres, consiste à dissoudre la combinaison dans de l'eau régale, et à séparer l'antimoine dissous des autres métaux, tant par le gaz sulfide hydrique, que par le sulfhydrate ammonique.

Manière de séparer l'antimoine de l'étain. — L'antimoine peut être séparé des métaux dont il a été question précédemment, ou ses oxides de leurs oxides, par des méthodes qui seront exposées plus loin, mais la chose n'est point praticable pour l'étain et ses oxides, car l'étain et l'antimoine, de même que l'oxide stannique et l'oxide antimonique, se ressemblent beaucoup eu égard à leur manière de se comporter avec les réactifs qui dissolvent ou précipitent l'un et l'autre.

Voici comment on s'y prend, d'après *Gay-Lussac* (Annales de Chimie et de Physique, T. XLVI, p. 222), pour en exécuter la séparation et la détermination quantitative. Si les deux métaux sont contenus dans une dissolution hydrochlorique, et que l'on connaisse leur poids collectif, on commence par ajouter un excès d'acide hydrochlorique à la liqueur, quand elle n'en contenait pas déjà un, et l'on y plonge une lame d'étain pur qui précipite l'antimoine, sous la forme d'une poudre noire. La précipitation ne s'opère pas complétement à froid, ou du moins elle exigerait alors un laps de temps considérable, mais quand on chauffe très-doucement le tout sur un bain de sable, elle a lieu d'une manière complète, pourvu qu'on veille à entretenir un excès d'acide dans la liqueur. L'antimoine est ensuite réuni sur un filtre pesé : on le lave, et on le fait sécher à une douce chaleur, jusqu'à ce qu'on puisse en déterminer le poids. La perte indique la quantité d'étain.

Lorsqu'il s'agit d'analyser un alliage d'étain et d'antimoine, après en avoir déterminé le poids, on le dissout dans de l'acide hydrochlorique, auquel on ajoute peu à peu de petites quantités d'acide nitrique. Si les deux métaux sont contenus dans une dissolution, et qu'on ne connaisse pas leur quantité collective, on peut prendre une portion déterminée de la dissolution, en précipiter les deux métaux à la fois, par le moyen du zinc, et, opérant ensuite sur une autre portion, y déterminer la quantité de l'antimoine à l'aide de l'étain.

Manière de séparer l'antimoine du mercure, de l'argent, du cuivre, du bismuth, du plomb, du cadmium, du cobalt, du zinc, du fer, du manganèse, de l'or et du platine. — Les oxides précipitables de dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, peuvent en grande partie être séparés de l'antimoine par le traitement avec le sulfhydrate ammonique, puisque tous les degrés de sulfuration de l'antimoine sont solubles dans ce réactif. On peut aussi employer le même moyen pour séparer des oxides de l'antimoine les oxides métalliques que le sulfhydrate ammonique précipite seulement de dissolutions neutres ou alcalines, à l'état de sulfures métalliques.

Voici comment on s'y prend pour cela : La combinaison oxidée ou métallique est mise dans un petit matras, et dissoute dans de l'acide hydrochlorique concentré ; si elle n'y est pas soluble en totalité, ce qui arrive presque toujours, au lieu d'acide hydrochlorique, on emploie de l'eau régale. La dissolution concentrée est saturée, dans le matras, avec de l'ammoniaque, qui donne ordinairement lieu à un précipité fort abondant, parce qu'elle précipite presque tout. On ajoute ensuite une suffisante quantité de sulfhydrate ammonique, et on bouche le matras. En général, il se produit par là, à froid, un volumineux précipité brun noir, parce que, dans les premiers momens, une grande partie du sulfure d'antimoine qui a été produit se sépare avec les autres sulfures métalliques insolubles, mais, par l'effet de la digestion à une douce chaleur, le précipité devient de moins en moins volumineux, et prend une couleur noire.

Plus le sulfhydrate ammonique contient de soufre libre, mieux la séparation s'effectue, parce que, dans ce cas, le sulfure d'antimoine est dissous avec plus de facilité. Il est donc bon de dissoudre préalablement du soufre en poudre dans le sulfhydrate ammonique. Lorsqu'il n'y a pas de manganèse, de zinc ou de cadmium, et que le précipité est devenu tout à fait noir, on peut laisser refroidir complétement le tout, et ensuite filtrer, mais il faut avoir soin auparavant d'ajouter encore de l'eau. La filtration et le lavage doivent se succéder sans interruption, on doit aussi se servir, pour exécuter le lavage, non pas d'eau pure, mais seulement d'eau avec laquelle on a mêlé du sulfhydrate ammonique. La liqueur filtrée tient en dissolution tout l'antimoine, à l'état de sulfure ; on la précipite par l'acide hydrochlorique, ou mieux par l'acide acétique, en ayant soin de la rendre avec circonspection légèrement acide.

Le sulfure d'antimoine ainsi obtenu est mêlé avec du soufre, qui résulte de la décomposition du sulfhydrate ammonique excédant. On laisse la liqueur en repos sur le précipité, à une chaleur extrêmement douce, jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du sulfide hydrique ; alors on réunit le sulfure d'antimoine sur un filtre pesé, et on le fait sécher. Après qu'il est sec, on le pèse, et on l'analyse par l'une des méthodes qui ont été décrites précédemment. Quant aux sulfures métalliques que le sulfhydrate ammonique a précipités, on les traite par l'acide nitrique ou par l'eau régale, et on les sépare les uns des autres à l'aide des méthodes que j'ai fait connaître plus haut.

Je dois faire remarquer qu'il est absolument nécessaire, avant de traiter la combinaison qu'on veut analyser par le sulfhydrate ammonique, de la dissoudre dans des acides, et de saturer la dissolution avec de l'ammoniaque ; cette précaution est de rigueur, même quand la combinaison est oxidée. Dans les cas même où la substance a été réduite en poudre très-fine, il

ne faut pas verser immédiatement dans le sulfhydrate ammoniaque, parce que ce réactif ne convertit pas complétement en sulfures métalliques les oxides qui sont tout-à-fait secs.

Les métaux qu'on peut ainsi séparer de l'antimoine sont le manganèse, le fer, le zinc, le cobalt, le cadmium, le plomb, le bismuth, le cuivre, l'argent et le mercure. Quand du mercure est combiné avec l'antimoine, il faut laisser refroidir le tout complétement, après y avoir ajouté du sulfhydrate ammoniaque, et lui permettre de reposer pendant long-temps avant de filtrer. Ce qui est dit ici des métaux en général s'applique également à leurs oxides. Quant à l'or et au platine, on ne peut point les séparer ainsi de l'antimoine, parce que leurs sulfures sont, comme celui d'antimoine, solubles dans le sulfhydrate ammoniaque.

Une autre méthode pour séparer l'antimoine de la plupart des autres métaux, est la suivante : Après avoir pesé une certaine quantité de l'alliage, on fait passer dessus un courant de chlore, en se servant pour cela d'un appareil semblable à celui qui est représenté Pl. II, fig. 2. La boule de verre c, aux deux côtés de laquelle sont soudés des tubes de verre, est pesée, d'abord à vide, puis avec l'alliage qu'on veut examiner. Ensuite on courbe l'un des deux tubes à angle droit, on monte l'appareil, et on introduit le tube recourbé dans le flacon A. Ce flacon est rempli jusqu'à moitié ou aux deux tiers de son volume d'une faible dissolution d'acide tartrique, à laquelle on a ajouté de l'acide hydrochlorique. Le tube de verre s'enfonce de quelques lignes au dessous du niveau du liquide. Lorsque l'appareil est plein de gaz chlore, on chauffe la boule de verre avec beaucoup de ménagement. Les métaux se convertissent ainsi en chlorures métalliques ; le chlorure d'antimoine, qui est volatil, passe à la distillation, et se décompose dans l'eau du flacon. L'acide tartrique et l'acide hydrochlorique, quand ils sont tous deux en quantité suffisante, empêchent la liqueur de devenir laiteuse. Lorsqu'il ne se dégage plus rien de volatil, on laisse refroidir la boule.

On coupe alors la plus grande partie du tube de verre recourbé à angle droit, et on le lave complétement avec de l'eau, que l'on verse encore dans le flacon A. On étend d'eau la liqueur contenue dans ce flacon, et l'on en précipite l'antimoine, à l'état de sulfure, par le moyen du gaz sulfide hydrique. On pèse les chlorures métalliques qui se trouvent dans la boule de verre, afin d'en déterminer la quantité. Cependant on s'abstient de cette pesée lorsque l'alliage contient du cuivre ou quelques autres métaux dont la quantité ne peut point être calculée d'après le poids des chlorures métalliques obtenus. La pesée a lieu, soit en déterminant le poids de l'appareil, après avoir coupé une partie du tube courbé, dissolvant ensuite les chlorures dans l'eau, et pesant de nouveau l'appareil vide, soit en lavant et séchant bien la portion coupée du tube de verre recourbé, et la pesant avec la boule de verre, ce qui indique le poids des chlorures métalliques, attendu que la boule avait déjà été pesée auparavant. Ce dernier procédé est celui auquel on doit recourir lorsqu'on a des chlorures qui sont insolubles dans l'eau et dans les acides, comme par exemple, le chlorure argentique. L'analyse des chlorures métalliques s'exécute ensuite d'après les règles qui ont été tracées précédemment. Si la boule de verre contient du chlorure argentique avec d'autres chlorures métalliques, on traite le mélange par l'eau et un peu d'acide, mais de préférence à tout autre par l'acide hydrochlorique, puis on ajoute beaucoup d'eau, on chauffe le tout, et on sépare par la filtration le chlorure argentique non dissous, dont on détermine la quantité. On précipite ensuite les autres métaux de la liqueur filtrée, à l'aide des méthodes que j'ai décrites plus haut, et l'on en détermine le poids.

Cette méthode peut être employée pour séparer l'antimoine du cobalt, du nickel, du plomb, du cuivre, de l'argent, du platine et de l'or, mais, quand il y a du plomb, on doit avoir soin de ne pas chauffer la boule trop fortement.

Cependant elle n'est pas aussi bonne que celles qui consistent à précipiter l'antimoine de dissolutions par le moyen du gaz sulfide hydrique, ou à le dissoudre par un excès de sulfhydrate ammoniaque. Mais, ainsi que nous le verrons plus loin, cette méthode est surtout utile, et même alors préférable à toutes les autres, quand il s'agit de séparer du sulfure d'antimoine d'autres sulfures métalliques. Quant aux alliages métalliques, ils sont plus difficiles à décomposer par le chlore que les sulfures, et il arrive souvent, lorsqu'on analyse beaucoup d'entre eux par le moyen du chlore, que le chlorure métallique restant, s'il est fusible, enveloppe des petites parcelles d'alliage non encore décomposées, qu'il met à l'abri de l'action du chlore gazeux, surtout quand la combinaison métallique ne peut point être pulvérisée.

On a essayé de séparer l'antimoine de plusieurs métaux nobles, l'argent principalement, en le coupellant dans le moufle d'un fourneau à essai : traité ainsi, l'antimoine se convertit en oxide antimonique, et se dissipe sous la forme de fumée, tandis qu'il reste l'argent, qu'on pèse. Cependant, lorsqu'on fait rougir un alliage uniquement composé d'argent et d'antimoine, dans une coupelle de cendre d'os, et qu'on le tient dans le moufle jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de fumée d'antimoine, on obtient, d'après *de Bonsdorf* (*Schweigger's* Jahrbuch, Bd. XXXIV, S. 235), du régule d'argent dont la surface est terne et grisâtre, et qui contient encore à peu près un pour cent d'antimoine, ce qui fait qu'il ne se dissout pas complétement dans l'acide nitrique. Mais en coupellant encore une fois ce régule, avec environ cinq fois son poids de plomb pur, jusqu'à ce que l'argent ait

produit l'éclair, on la débarrasse parfaitement de l'antimoine.

L'antimoine pourrait aussi être séparé de l'or par la même méthode.

Manière de séparer l'antimoine de l'urane, du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse. — Un moyen meilleur que le sulfhydrate ammonique pour séparer l'antimoine, dans des dissolutions, des oxides de l'urane, du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse, consiste à verser de l'acide tartrique dans la liqueur acide, à l'étendre d'eau ensuite, et à y faire passer un courant de gaz sulfide hydrique, afin de précipiter l'antimoine à l'état de sulfure, en observant les règles et les précautions qui ont été énumérées précédemment. Cependant la présence de l'acide tartrique dans la liqueur séparée du sulfure d'antimoine par la filtration, s'oppose à ce qu'on puisse précipiter les autres oxides au moyen des réactifs qui les précipitent ordinairement : car, dans la plupart des cas, l'acide tartrique, quand il existe en quantité suffisante, ne permet pas à la potasse de précipiter ces oxides. C'est pourquoi il faut sursaturer la dissolution avec de l'ammoniaque, et y ajouter ensuite du sulfhydrate ammonique, qui précipite les oxides à l'état de sulfures métalliques. On dissout ces sulfures, et l'on détermine les quantités d'oxides contenues dans les dissolutions, en ayant recours aux méthodes qui ont été indiquées plus haut.

Le plus difficile alors est de déterminer l'oxide niccolique, parce que le sulfhydrate ammonique a de la peine à le précipiter sous la forme de sulfure niccolique. Alors, ou l'on observe les précautions que j'ai indiquées, p. 271, en traitant de la précipitation de l'oxide niccolique à l'état de sulfure niccolique, ou bien, en séparant l'antimoine du nickel, on s'abstient d'ajouter de l'acide tartrique à la dissolution, omission qu'il faut faire aussi quand on veut séparer les oxides d'antimoine des terres et des alcalis.

La méthode qui consiste à séparer l'antimoine des oxides désignés en tête du paragraphe, en précipitant la dissolution acide par le gaz sulfide hydrique, est préférable à celle qui a pour objet de dissoudre le sulfure d'antimoine dans du sulfhydrate ammonique.

Manière de séparer les oxides de l'antimoine des terres et des alcalis. — Quand on sépare l'antimoine des terres et des alcalis par le moyen du gaz sulfide hydrique, il est bon de ne point ajouter d'acide tartrique à la dissolution, car cet acide empêcherait les terres d'être précipitées par les alcalis. C'est pourquoi, lorsqu'une liqueur séparée du sulfure d'antimoine par la filtration, contient de l'acide tartrique, la baryte est la seule substance que l'on puisse bien déterminer, attendu que l'acide sulfurique la précipite complétement. Quant à l'alumine et à la magnésie, au contraire, les alcalis ne sauraient les en précipiter le moins du monde. Aussi, lorsqu'on veut séparer les oxides de l'antimoine des alcalis et des terres, est-il mieux d'ajouter assez d'acide hydrochlorique à la dissolution pour qu'elle devienne claire, ou, quoique la liqueur acide étendue soit laiteuse, d'y faire arriver de suite un courant de gaz sulfide hydrique. Lorsqu'on a éclairci la liqueur par de l'acide hydrochlorique concentré, on peut, si la plus grande partie de l'antimoine a été précipitée à l'état de sulfure, y ajouter la quantité d'eau nécessaire pour empêcher l'acide hydrochlorique d'agir sur le sulfure d'antimoine, et ensuite continuer la précipitation par le gaz sulfide hydrique.

Détermination des oxides de l'antimoine quand il s'en trouve plusieurs ensemble. — Lorsqu'une liqueur contient plusieurs oxides d'antimoine dont on doive déterminer les quantités, l'analyse présente des difficultés presque insurmontables. Si, après avoir rendu la dissolution acide, on veut en précipiter tout l'antimoine par le gaz sulfide hydrique, pour tirer des combinaisons d'antimoine et de soufre qu'on obtient des conclusions applicables aux quantités d'oxigène des oxides, la chose ne peut avoir lieu qu'autant qu'il n'y a point d'acide tartrique dans la liqueur. En présence de cet acide, une dissolution qui contient, par exemple, de l'acide antimonieux, précipite un sulfure d'antimoine dont la composition est analogue à celle de l'acide antimonique.

Jusqu'à présent on ne connaît point de méthodes à l'aide desquelles on puisse déterminer sûrement les quantités des divers oxides de l'antimoine, lorsque plusieurs d'entre eux existent à la fois dans des combinaisons solides.

XXXV. TUNGSTÈNE.

Détermination de l'acide tungstique. — La meilleure manière, suivant *Berzélius* (*Poggendorff's* Annalen, Bd VIII, S 272), de déterminer quantitativement le tungstène, quand il existe à l'état d'acide tungstique dans une dissolution, est la suivante. A la dissolution concentrée, qu'elle soit neutre ou alcaline, on ajoute un excès de sulfhydrate ammonique, dans lequel le sulfure de tungstène produit se dissout. On verse alors de l'acide nitrique étendu dans cette dissolution, et on la laisse en repos jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du gaz sulfide hydrique : la totalité du tungstène se précipite ainsi, à l'état de sulfide tungstique ayant une couleur jaune. On réunit ce précipité sur un filtre, et on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu d'acide hydrochlorique, car il se dissout en petite quantité dans l'eau pure. Après le lavage, on sèche le sulfide tungstique, et on le grille à une chaleur suffisante. Il se convertit de cette manière en acide tungstique, dont on détermine le poids.

Lorsqu'il ne se trouve pas d'autres substances fixes que l'acide tungstique dans une dissolution, il suffit d'évaporer cette dernière jusqu'à siccité, et de faire rougir le résidu sec, afin de dé-

terminer ensuite la quantité de l'acide tungstique.

Manière de séparer l'acide tungstique des oxides métalliques. — Lorsque les combinaisons de l'acide tungstique sont dissoutes dans des acides libres, ce qui n'arrive que pour un petit nombre de ces dernières, la plupart d'entre eux faisant naître, dans les dissolutions des tungstates, un précipité qui ne se redissout point dans un excès du réactif, on en précipite l'acide tungstique, à l'état de sulfide tungstique, par le moyen du gaz sulfide hydrique. Il faut donc s'y prendre d'une autre manière pour séparer l'acide tungstique des oxides métalliques.

Si la combinaison de l'acide tungstique avec des oxides métalliques est dans un tel état de densité que les acides ne puissent pas la décomposer aisément, ce qui est le cas, par exemple, de la combinaison d'acide tungstique avec l'oxide ferreux et l'oxide manganeux qu'on trouve dans la nature sous le nom de schéelin ferrugine, on la réduit en poudre fine par la lévigation, et on la fait fondre, dans un creuset de platine, avec trois à quatre fois son poids de carbonate potassique ou sodique. La masse fondue est ensuite traitée par l'eau, qui dissout du tungstate alcalin et du carbonate alcalin non décomposé, laissant pour résidu les oxides avec lesquels l'acide tungstique était combiné, s'ils sont insolubles dans une dissolution de carbonate alcalin. Après avoir lavé ces oxides, on les dissout dans un acide, et de préférence dans de l'acide hydrochlorique, puis on en détermine les quantités, en suivant les méthodes qui ont été décrites précédemment. La dissolution de l'acide tungstique est mêlée avec une suffisante quantité de sulfhydrate ammonique, on la décompose ensuite au moyen d'un acide, ainsi qu'il a été dit plus haut, pour en précipiter du sulfide tungstique.

Si les oxides avec lesquels l'acide tungstique se trouve combiné ne sont point insolubles dans une dissolution de carbonate alcalin, la plupart d'entre eux se précipitent à l'état de sulfures métalliques lorsqu'on verse du sulfhydrate ammonique dans la dissolution alcaline d'acide tungstique. On réunit ce précipité sur un filtre, avant de précipiter la dissolution d'acide tungstique par un acide.

Le bisulfate potassique peut être substitué au carbonate alcalin pour opérer la décomposition de cette combinaison. Après avoir divisé cette dernière par la lévigation, on en mêle une partie avec quatre à cinq parties de bisulfate potassique pulvérisé, on met le mélange dans un creuset de platine, et on le chauffe lentement, jusqu'à ce qu'on songe aborer il soit à l'état de fonte limpide. La calcination peut être opérée, même dans un grand creuset de platine, à la chaleur d'une lampe à esprit-de-vin. On verse ensuite sur la masse fondue de l'eau, dans laquelle se dissolvent les oxides qui étaient combinés avec l'acide tungstique, tandis que l'acide tungstique lui-même reste en combinaison avec de l'acide sulfurique et de la potasse. Alors, sans séparer la combinaison tungstique insoluble par la filtration, on ajoute au tout de l'ammoniaque en excès, qui dissout cette dernière, pendant que les oxides métalliques de la combinaison se trouvent précipités, s'ils ne sont point solubles dans l'ammoniaque. Cela fait, on ajoute au tout du sulfhydrate ammonique en excès, qui dissout l'acide tungstique à l'état de sulfide tungstique, et convertit les oxides en sulfures métalliques, lesquels sont insolubles dans le sulfhydrate ammonique. On les réunit sur un filtre, on les lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté du sulfhydrate ammonique, et l'on verse un acide étendu dans la liqueur filtrée, pour en précipiter le sulfide tungstique.

Quand au contraire une combinaison d'acide tungstique avec des oxides métalliques est décomposable par l'acide hydrochlorique, après la décomposition, on traite les oxides dissous et la combinaison insoluble d'acide tungstique avec de l'ammoniaque et du sulfhydrate ammonique, comme on fait pour la combinaison qui a été fondue avec du bisulfate potassique et traitée par l'eau. La plupart des combinaisons de l'acide tungstique, celle même qu'on appelle schéelin ferruginé, se décomposent, mais souvent avec lenteur, quand on les met digérer avec de l'acide, après les avoir réduites en poudre par la lévigation, ce qui fait que, dans beaucoup de cas, la fusion avec du carbonate alcalin ou du bisulfate potassique mérite la préférence.

Si une combinaison naturelle d'acide tungstique contenait de très-petites quantités d'acide silicique, celui-ci resterait, après la décomposition au moyen d'un acide, en séparant les oxides dissous par l'acide de la combinaison insoluble d'acide tungstique, et dissolvant ensuite cette dernière dans l'ammoniaque. On pourrait alors recueillir l'acide silicique sur un filtre, et en déterminer la quantité.

On peut aussi, quand une combinaison d'acide tungstique est facilement décomposable, la décomposer de suite par l'ammoniaque, ou mieux, à la chaleur de l'ébullition, par une dissolution de carbonate potassique ou sodique, mais il ne conviendrait pas de traiter immédiatement par le sulfhydrate ammonique, une combinaison sèche d'acide tungstique, même réduite en poudre fine, pour dissoudre l'acide tungstique à l'état de sulfide tungstique, et laisser les oxides sous la forme de sulfures métalliques insolubles.

On voit aisément que ces méthodes ne sont propres qu'à séparer de l'acide tungstique les oxides dont les sulfures métalliques sont insolubles dans le sulfhydrate ammonique, par conséquent les oxides de mercure, d'argent, de cuivre, d'urane, de bismuth, de plomb, de cadmium, de nickel, de cobalt, de zinc, de fer

et de manganèse. Quant aux oxides dont les sulfures métalliques sont solubles dans le sulfhydrate ammonique, notamment l'oxide stannique, leur séparation d'avec l'acide tungstique est accompagnée de difficultés qu'on n'est point encore parvenu à lever totalement.

Manière de séparer l'acide tungstique des terres. — Pour séparer l'acide tungstique des terres qui, comme l'alumine entre autres, peuvent être précipitées complètement par l'ammoniaque, on commence par décomposer la combinaison au moyen d'un acide, et on traite la masse décomposée par l'ammoniaque, qui dissout l'acide tungstique, en précipitant la terre. Cependant on n'a pas encore examiné si cette méthode permet de séparer complètement l'argile de l'acide tungstique.

A l'égard de la chaux, de la strontiane et de la baryte, on parvient aisément à les séparer de l'acide tungstique, en décomposant la combinaison par le moyen d'un acide, laissant la masse décomposée digérer pendant long-temps avec un excès d'une dissolution de carbonate potassique ou sodique, et chauffant le tout jusqu'à l'ébullition, ce qui précipite les terres à l'état de carbonates, tandis que l'acide tungstique reste dissous dans la liqueur alcaline. Si la combinaison contenait une petite quantité d'acide silicique, il serait bon, après l'avoir décomposée par un acide, de la traiter par un excès d'ammoniaque, ce qui dissoudrait tout, excepté l'acide silicique; on aurait soin ensuite de filtrer avec rapidité, afin qu'il ne se mêlât pas de carbonate terreux à ce dernier.

Quand la combinaison de l'acide tungstique est difficile à décomposer par un acide, on peut, après l'avoir réduite en poudre très-fine, la fondre dans un creuset de platine, avec trois ou quatre fois son poids de carbonate potassique ou sodique. Lorsqu'ensuite on traite la masse fondue par l'eau, la terre reste à l'état carbonaté, tandis que l'eau dissout du tungstate alcalin et le carbonate alcalin qui s'est trouvé en excès.

La combinaison d'acide tungstique avec la chaux, qu'on désigne sous le nom de scheelin calcaire, et qui se trouve dans la nature, peut encore être analysée de la manière suivante: On la réduit en poudre très fine, et on la décompose par l'acide nitrique concentré ou par l'acide hydrochlorique; puis on évapore la masse décomposée presque jusqu'à siccité, et on traite ensuite le résidu par l'alcool. Celui-ci dissout le nitrate calcique ou le chlorure calcique, on peut alors précipiter la chaux de cette dissolution par le moyen de l'acide sulfurique, après quoi on lave le sulfate calcique avec de l'alcool faible. L'acide tungstique, insoluble dans l'alcool, est ensuite dissous dans de l'ammoniaque, qui laisse souvent un petit résidu d'acide tungstique silicifère. On évapore la dissolution ammoniacale jusqu'à siccité, et on fait rougir la masse sèche. On détermine le poids de l'acide tungstique rougi.

Manière de séparer l'acide tungstique des alcalis. — On mêle la dissolution de la combinaison avec un excès de sulfhydrate ammonique, on précipite par un acide le sulfide tungstique dissous, et on le traite ensuite comme il a été prescrit précédemment. La quantité de l'alcali fixe peut être déterminée dans la liqueur acide qu'on a séparée du sulfide par la filtration.

XXXVI. MOLYBDÈNE.

Détermination du molybdène et de l'acide molybdique. — Aucun réactif ne peut précipiter complètement le molybdène de ses dissolutions; la meilleure manière de le déterminer ainsi quantitativement, est celle qu'on emploie pour le tungstène. On traite sa dissolution concentrée par un excès de sulfhydrate ammonique, dans lequel se dissout le sulfure de molybdène (sulfide molybdique) qui est produit. Après avoir étendu cette dissolution d'une suffisante quantité d'eau, on y ajoute de l'acide hydrochlorique ou de l'acide acétique, et on laisse le tout reposer jusqu'à ce que l'odeur du gaz sulfide hydrique se soit dissipée. De cette manière, le molybdène se précipite à l'état de sulfure.

Si on veut le griller, comme on fait à l'égard du sulfure de tungstène, et le convertir par là en acide molybdique, il faut procéder à ce grillage avec beaucoup de circonspection, parce que l'acide molybdique se sublime en partie quand on le chauffe à l'air libre jusqu'au rouge. Il vaut donc mieux calciner le sulfide molybdique qu'on a obtenu dans une petite cornue, où il perd du soufre, qui se volatilise, et où il passe à l'état de sulfure molybdique gris, d'après la quantité duquel on calcule celle de l'acide molybdique.

Une méthode moins convenable consiste à sécher le sulfide molybdique sur un filtre pesé (ce qui devrait avoir lieu dans le vide, sur de l'acide sulfurique, parce que le sulfide s'oxiderait par la dessiccation à l'air), et à en faire digérer avec de l'eau régale une certaine quantité dont le poids soit connu. Le molybdène se convertit en acide molybdique, qui reste dissous dans l'eau régale, et une partie du soufre est mise à nu, tandis que l'autre est transformée en acide sulfurique. On réunit le soufre libre sur un filtre pesé, on le fait sécher, et on le pèse. Quant à la liqueur filtrée, on en précipite l'acide sulfurique par le moyen d'une dissolution de chlorure barytique, et l'on calcule la quantité du soufre d'après celle de sulfate barytique qu'on obtient. Une fois que l'on connaît ainsi la quantité du soufre dans un poids quelconque de sulfure de molybdène, on trouve aisément celle du molybdène lui-même par la perte. On pourrait aussi déterminer la quantité du molybdène dissous en saturant la liqueur séparée du sulfate barytique par la filtration, avec de l'ammoniaque, qui précipiterait du molybdate barytique. Mais, suivant *Berzelius* (*Poggendorff's Annalen*, Bd.

VII, S. 200), l'acide molybdique ne se précipite pas complétement lorsqu'on a recours à cette méthode; d'ailleurs, il reste encore à déterminer la quantité de la baryte dans le molybdate barytique qui a été produit, opération nécessaire parce qu'on ne peut pas savoir au juste quelle est la combinaison d'acide molybdique et de baryte que l'on a obtenue.

On conçoit sans peine que la quantité du molybdène ne saurait être calculée d'après le poids du sulfure de molybdène qui s'est formé, car lorsqu'on précipite ce dernier d'une dissolution dans le sulfhydrate ammonique, en ajoutant un acide à la liqueur, il contient du soufre, qui se sépare en même temps que lui.

Manière de séparer l'acide molybdique des oxides métalliques. — On peut, à l'aide du sulfhydrate ammonique, séparer l'acide molybdique de la plupart des oxides métalliques dont il a été parlé jusqu'ici. On dissout la combinaison molybdique dans un excès d'acide, et à cette occasion je dirai qu'il n'y a qu'un petit nombre de cas où l'on doive prendre pour cela de l'acide nitrique; on rend la dissolution ammoniacale, et on la met en digestion avec un excès de sulfhydrate ammonique. Les sulfures métalliques qui se précipitent, sont séparés par la filtration de la dissolution du sulfide molybdique, qu'on précipite ensuite de la liqueur filtrée, en y versant de l'acide hydrochlorique.

Il faut également employer cette méthode lors même que le molybdène est combiné avec des oxides métalliques non précipitables d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique, parce que l'acide molybdique contenu dans une dissolution acide n'est converti que lentement en sulfide molybdique brun par le gaz sulfide hydrique.

Quand la combinaison de l'acide molybdique avec un oxide métallique est difficile à décomposer par les acides, on peut la fondre, comme les tungstates, soit avec du carbonate potassique ou sodique, soit avec du bisulfate potassique, ce qui la décompose. Dans le premier cas, en traitant la masse fondue par l'eau, on obtient les oxides pour résidu, lorsqu'ils sont insolubles dans une dissolution de carbonate alcalin, tandis que l'eau dissout du molybdate alcalin et l'excès du carbonate alcalin dont on s'est servi. Dans le second cas, c'est-à-dire après la fusion avec du bisulfate potassique, presque toujours l'eau dissout la totalité de la masse fondue.

Lorsqu'il s'agit de séparer l'acide molybdique d'oxides dont les sulfures métalliques sont solubles dans un excès de sulfhydrate ammonique, la séparation offre des difficultés dont on n'est point encore parvenu à triompher.

Manière de séparer l'acide molybdique des terres et des alcalis. — Quand l'acide molybdique est combiné avec un alcali ou avec une terre, on peut d'abord traiter la dissolution par du sulfhydrate ammonique, puis en séparer du sulfide molybdique par le moyen de l'acide hydrochlorique, et déterminer l'alcali ou la terre dans la liqueur filtrée. Mais on peut aussi décomposer le sel par l'acide nitrique, et ensuite évaporer le tout à siccité; l'acide molybdique se trouve mis à nu par là, et en traitant la masse sèche par l'eau, il reste sans se dissoudre, tandis que l'eau dissout le nitrate alcalin ou terreux. On peut aussi séparer l'acide molybdique de la chaux, de la strontiane et de la baryte, en faisant digérer pendant long-temps la combinaison décomposée par un acide avec un excès d'une dissolution de carbonate potassique ou sodique, ce qui sépare la terre à l'état de carbonate, tandis que l'acide molybdique reste dissous dans la liqueur alcaline.

XXXVII. CHROME.

Détermination de l'oxide chromique. — Lorsque le chrome existe à l'état d'oxide chromique vert dans une dissolution, le meilleur réactif pour l'en précipiter est l'ammoniaque. On obtient de l'hydrate chromique, qu'on lave, sèche, calcine et pèse. Il faut prendre quelques précautions en faisant rougir l'oxide chromique, car lorsqu'on le chauffe jusqu'à un certain degré, il manifeste tout à coup un dégagement de lumière pendant lequel la projection peut causer la perte d'une certaine quantité de substance, lorsque la masse de cette dernière est un peu considérable. C'est pourquoi il est nécessaire de calciner l'oxide chromique dans un creuset de platine bien fermé avec son couvercle. La calcination le rend insoluble dans les acides. Avant de filtrer l'oxide chromique précipité par l'ammoniaque, il est nécessaire de faire chauffer le tout légèrement, car c'est seulement après la caléfaction que l'oxide chromique se sépare d'une manière complète. Lorsqu'on néglige cette précaution la liqueur filtrée contient encore des traces sensibles d'oxide chromique, qui la colorent même un peu.

Détermination de l'acide chromique. — Quand le chrome se trouve à l'état d'acide chromique dans une liqueur, on peut, si cette dernière est neutre, y verser une dissolution de nitrate barytique, ou, si elle est un peu acide, y ajouter une dissolution de nitrate plombique. On précipite par là du chromate barytique ou du chromate plombique, dont le second est insoluble dans des dissolutions acides très étendues. La quantité de l'acide chromique peut être calculée d'après le poids du précipité, après qu'on l'a fait rougir. Un moyen meilleur encore de précipiter l'acide chromique consiste à verser une dissolution de nitrate mercureux dans la liqueur, après l'avoir neutralisée; on fait rougir le chromate mercureux qui résulte de là, et il reste ainsi de l'oxide chromique vert, d'après la quantité duquel on calcule celle de l'acide chromique.

Cependant on obtient un résultat plus exact

lorsqu'on réduit, dans la dissolution même, l'acide chromique en oxide chromique, d'après le poids duquel on calcule la quantité de l'acide. Le meilleur moyen pour réduire l'acide chromique en oxide chromique est l'acide hydrochlorique. Si la liqueur est très étendue, on la concentre un peu, et l'on y ajoute un excès d'acide hydrochlorique; par l'ébullition, l'acide chromique se convertit en oxide chromique, qui reste dissous dans la liqueur hydrochlorique, du chlore est mis en liberté et se dégage. On accélère la réduction en ajoutant de l'alcool; dans ce cas, c'est de l'éther chloré qui se dégage. On chauffe ensuite doucement, pour volatiliser l'alcool, puis on précipite l'oxide chromique par l'ammoniaque.

On peut aussi faire passer à travers la liqueur contenant le chromate un courant de gaz sulfide hydrique, qui convertit l'acide chromique en oxide chromique; celui-ci reste dissous si l'on a ajouté un acide libre à la liqueur. Pendant l'opération, il se sépare du soufre, qu'on recueille sur un filtre, après avoir chauffé la dissolution, pour dissiper le sulfide hydrique qu'elle retenait. Ensuite on verse de l'ammoniaque dans la liqueur filtrée, ce qui en précipite l'oxide chromique. La réduction de l'acide chromique en oxide chromique par le gaz sulfide hydrique peut surtout être mise en usage lorsque la liqueur qui contient le chromate est fort étendue. Mais alors il est absolument nécessaire, après avoir fait passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur et l'en avoir saturée complètement, de la chauffer, ce qui permet au soufre de bien se séparer.

On ne parvient souvent qu'avec quelques difficultés à séparer l'oxide et l'acide chromiques d'autres substances, parce que ni l'un ni l'autre ne peut être précipité, à l'état de sulfure de chrome, soit de dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, soit de dissolutions neutres par le sulfhydrate ammonique.

Manière de séparer l'oxide chromique et l'acide chromique des oxides d'antimoine, d'étain, d'or, de platine, de mercure, d'argent, de cuivre, de bismuth, de plomb et de cadmium. — On parvient sans peine à séparer l'oxide et l'acide chromiques des oxides qui peuvent être précipités d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique. Ce gaz n'exerce aucune action sur l'oxide chromique, et il convertit l'acide chromique en oxide chromique, qui reste dissous dans la liqueur acide. Il n'est guère possible, dans ce dernier cas, de calculer la quantité des oxides métalliques contenus dans la dissolution d'après le poids des sulfures métalliques qu'on obtient, parce qu'en raison de la conversion de l'acide chromique en oxide chromique, ceux-ci se précipitent mêlés avec du soufre libre.

On peut encore très-bien séparer l'oxide chromique de l'oxide plombique, en convertissant les deux oxides en chlorures métalliques, par le moyen de l'acide hydrochlorique, et traitant ensuite ces chlorures par l'alcool. Le chlorure plombique est insoluble dans l'alcool, tandis que le chlorure chromique s'y dissout. L'ammoniaque, versée ensuite dans cette dissolution, en précipite de l'oxide chromique; cependant il faut avoir soin auparavant de chauffer doucement la liqueur, afin de volatiliser l'alcool.

Si de l'acide chromique est combiné avec de l'oxide plombique, on fait bouillir la combinaison avec de l'acide hydrochlorique et de l'alcool, ce qui convertit l'acide chromique en oxide chromique, au milieu d'un dégagement d'éther chloré. L'oxide reste dissous dans l'acide hydrochlorique, tandis que le chlorure plombique ne se dissout point dans la liqueur spiritueuse. On réunit le chlorure plombique sur un filtre pesé, et on le lave avec de l'alcool faible, puis on le fait sécher, on le pèse quand il est sec, et d'après son poids on calcule la quantité de l'oxide plombique. On peut aussi convertir ce chlorure plombique en sulfate plombique, et déterminer la quantité de l'oxide plombique de cette manière.

Il est très-facile d'analyser par cette méthode, tant le chromate plombique qui se rencontre dans le commerce, que celui qu'on trouve dans la nature et qui porte le nom de plomb rouge. Lorsqu'on traite ainsi le chromate plombique du commerce, les substances qui peuvent être mêlées avec lui, telles que du sulfate calcique et du sulfate barytique, restent avec le chlorure plombique sans se dissoudre. Quand on analyse du plomb rouge, il est nécessaire de commencer par le réduire en poudre très-fine, au moyen de la lévigation, parce que, si l'on néglige cette précaution, l'acide hydrochlorique ne le décompose point complétement.

Quand de l'oxide argentique se trouve dans des dissolutions acides, l'acide hydrochlorique est, après le traitement des liqueurs par le gaz sulfide hydrique, le meilleur moyen qu'on puisse employer pour séparer cet oxide des oxides du chrome.

Manière de séparer l'oxide et l'acide chromiques des oxides de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse. — On éprouve des difficultés à séparer ces oxides de l'oxide et de l'acide chromiques. Quant à ceux qui sont solubles dans un excès d'ammoniaque, comme, par exemple, l'oxide zincique, on pourrait avoir recours à cet alcali pour les dégager de l'oxide chromique, mais l'expérience n'a point encore décidé si le départ serait complet par ce procédé.

La plupart de ces oxides, particulièrement l'oxide ferrique et l'oxide ferreux, peuvent être séparés de l'oxide chromique par des moyens semblables à ceux qu'on emploie quand il s'agit de séparer la zircone (p. 237) et l'acide titanique (p. 209) des oxides du fer. On ajoute à la dissolution une suffisante quantité d'acide tartrique, qui s'oppose à ce que, quand on la sursature avec de l'ammoniaque, elle laisse

précipiter, soit l'oxide chromique, soit les oxides du fer. Puis on verse dans la liqueur claire du sulfhydrate ammonique, qui précipite du sulfure de fer, tandis que le réactif n'exerce aucune action sur l'oxide chromique, qui reste en dissolution. On laisse la liqueur tranquille dans un endroit un peu échauffé, afin que le sulfure de fer se dépose complétement, puis on réunit ce dernier sur un filtre, et on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité de sulfhydrate ammonique. Après le lavage, on le convertit en oxide ferrique par la méthode qui a été décrite p. 286.

On détermine alors l'oxide chromique dans la liqueur séparée du sulfure de fer par la filtration. On n'y peut parvenir qu'en évaporant cette liqueur jusqu'à siccité, et faisant rougir le résidu sec à l'air, dans une capsule de platine tarée, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que de l'oxide chromique. Le mieux, comme il a été déjà dit p. 287, est d'exécuter cette opération en introduisant la capsule de platine dans le moufle d'un fourneau à essai, parce qu'à toute autre chaleur il est difficile de brûler complétement le charbon de l'acide tartrique. Si l'acide tartrique était pur, l'oxide chromique qu'on obtient l'est aussi, mais si l'acide contenait de la chaux, ce qui arrive presque toujours à celui qu'on trouve dans le commerce, la totalité de cette terre reste avec l'oxide chromique. Comme l'oxide chromique est devenu par la calcination insoluble dans les acides, il est nécessaire alors de le fondre avec du carbonate potassique, dans un creuset de platine, de dissoudre la masse fondue dans un excès d'acide hydrochlorique, de faire ensuite bouillir le tout, et de précipiter l'oxide par l'ammoniaque.

On peut encore employer une autre méthode pour séparer de l'oxide chromique l'oxide ferreux, l'oxide ferrique et d'autres oxides métalliques susceptibles d'être précipités complétement par une dissolution de carbonate potassique ou sodique. On fond la combinaison de ces oxides, dans un creuset de platine, avec un excès de carbonate potassique. L'oxide chromique, par l'action de l'air, passe à un degré d'oxidation plus élevé, comme il arrive aux oxides du manganèse, et du chromate potassique se produit. Lorsque le creuset est refroidi, on traite la masse rouge avec de l'eau, dans laquelle se dissolvent le chromate potassique et le carbonate potassique qu'on a mis en excès, tandis que de l'oxide ferrique reste. On recueille ce dernier sur un filtre. On acidifie la liqueur filtrée en y ajoutant avec ménagement de l'acide hydrochlorique, et, après y avoir versé de l'alcool, on la fait bouillir jusqu'à ce que l'acide chromique soit converti en oxide chromique; on précipite alors celui-ci par l'ammoniaque. L'oxide ferrique est dissous dans de l'acide hydrochlorique, et précipité également de la dissolution par le moyen de l'ammoniaque.

Cependant il y a une foule de cas dans lesquels la combinaison d'oxide chromique n'est pas complétement décomposée par la calcination avec du carbonate alcalin, et où une petite quantité seulement de l'oxide se convertit en acide chromique.

C'est surtout pour l'analyse de la combinaison d'oxide chromique et d'oxide ferreux qui se rencontre dans la nature, et à laquelle les minéralogistes donnent le nom de fer chromé, qu'on ne peut point employer cette méthode; car, même après avoir été réduite en poudre très-fine, au moyen de la lévigation, elle ne se décompose presque pas par la fusion avec du carbonate potassique. Lorsqu'il s'agit de la décomposer pour l'usage des arts, on la fond avec du nitrate potassique. Cependant cette méthode ne saurait guère être appliquée à des analyses quantitatives, parce que la fusion ne peut avoir lieu que dans un creuset d'or, et qu'elle ne saurait être exécutée, ni dans un creuset de platine, ni dans un creuset d'argent. Quand on veut analyser quantitativement le fer chromé, on le réduit en poudre extrêmement fine par la lévigation, et on le fond avec de l'hydrate potassique pur. Il faut alors observer les mêmes précautions que quand il est question de traiter certaines substances silicifères par l'hydrate potassique. Comme ces précautions seront décrites en détail dans le chapitre consacré au silicium, il n'est pas nécessaire de les énumérer ici.

Après la fusion avec l'hydrate potassique, on traite également la masse par l'eau; celle-ci dissout le chromate potassique qui s'est formé et la potasse qu'on a mise en excès. L'oxide ferrique restant est dissous dans de l'acide hydrochlorique; ordinairement il contient encore une petite quantité de fer chromé non décomposé, qui reste quand on le traite par l'acide hydrochlorique. On recueille ce faible résidu sur un filtre, puis on en détermine le poids, qu'on déduit de celui de la quantité de fer chromé mise en expérience. On précipite l'oxide ferrique par l'ammoniaque, et on en détermine la quantité. Quant à la dissolution de chromate potassique, on réduit l'acide chromique en oxide chromique, et on précipite également celui-ci par l'ammoniaque.

Lorsque le fer chromé contient de l'alumine, ce qui arrive fort souvent, on trouve cette terre dans la dissolution du chromate potassique, pourvu qu'on ait employé une suffisante quantité d'hydrate potassique. On acidifie la liqueur en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, et on réduit l'acide chromique en oxide chromique, dont on sépare l'alumine d'après la méthode qui sera indiquée plus loin.

Le fer oxidé qui existe dans le fer chromé ne peut point être réduit par le gaz hydrogène, même avec le secours d'une très-forte chaleur. On ne saurait donc déterminer avec précision le degré d'oxidation auquel le fer se trouve dans

ce minéral, en se servant de la méthode qui a été décrite p. 200.

Suivant *Abich*, on peut aussi décomposer complètement le fer chromé en l'exposant, dans un creuset de platine, à la chaleur la plus forte possible, avec le quadruple de son poids de carbonate barytique. On dissout la masse fondue dans de l'acide hydrochlorique dilué à une douce chaleur, et on évapore la dissolution, pour réduire l'acide chromique en oxide chromique. On redissout la masse dans de l'acide hydrochlorique étendu, et, après avoir fait chauffer un peu la dissolution, on y ajoute de l'ammoniaque. Par ce moyen il se précipite de l'oxide chromique, de l'oxide ferrique, ainsi que de l'alumine et une partie de la magnésie, tous corps qui sont contenus dans le fer chromé. On les filtre en les garantissant du contact de l'air.

Manière de séparer l'oxide chromique et l'acide chromique de l'alumine. — On sépare l'oxide chromique de l'alumine par le moyen de la dissolution de potasse pure, qui dissout la terre et laisse l'oxide. Mais il est absolument nécessaire de faire bouillir long-temps les deux substances avec la dissolution de potasse, parce qu'à froid un excès de cette dernière dissout l'oxide chromique, qui ne se précipite qu'à la suite d'une ébullition prolongée. Après avoir séparé l'oxide chromique par la filtration, on obtient l'alumine de la liqueur filtrée en sursaturant cette dernière avec de l'acide hydrochlorique, et la précipitant par le carbonate ammoniacal ou par l'ammoniaque pure. L'alumine peut être séparée de l'acide chromique par l'ammoniaque. Cependant l'ébullition avec une dissolution de potasse ne paraît pas opérer complètement la séparation de l'oxide chromique et de l'alumine. Il faut par conséquent, après avoir mêlé l'oxide chromique précipité avec un excès de carbonate potassique, maintenir long-temps le mélange en fusion, afin de convertir l'oxide chromique en chromate de potasse, qui, par le traitement au moyen de l'eau, se dissout, tandis que de l'alumine reste sans se dissoudre. Si l'oxide chromique contient encore de l'oxide ferrique, celui-ci ne se dissout pas non plus.

Manière de séparer l'oxide chromique et l'acide chromique de la magnésie. — On sépare l'oxide chromique de la magnésie en mêlant la matière à analyser avec un excès de carbonate potassique et maintenant le mélange pendant long-temps en fusion. Lorsqu'on traite la masse fondue avec de l'eau, il se dissout du chromate de potasse, tandis que la magnésie ne se dissout pas. L'acide chromique contenu dans la dissolution est réduit en oxide chromique.

Lorsque de l'acide chromique est combiné avec de la magnésie, on fait fondre la combinaison avec du carbonate potassique. Si ces corps se trouvent dans une dissolution, on fait bouillir celle-ci avec un excès de carbonate potassique, ce qui détermine la précipitation de la magnésie.

Méthode de séparer l'oxide chromique et l'acide chromique de la chaux, de la strontiane et de la baryte. — Si l'oxide chromique est contenu avec ces terres dans des dissolutions acides, on l'en sépare par les mêmes moyens que ceux qui servent à dégager l'oxide ferrique de la chaux, de la strontiane et de la baryte (p. 230). Cependant, lorsqu'on a une combinaison d'acide chromique avec une de ces terres à analyser, après l'avoir réduite en poudre fine, on la traite à chaud par de l'acide hydrochlorique auquel on ajoute de l'alcool, afin de convertir l'acide chromique en oxide chromique, qui se dissout avec la terre dans l'acide hydrochlorique. Après l'évaporation de l'alcool, on sépare l'oxide chromique de la terre. Si la combinaison était mêlée avec du sulfate calcique, strontianique ou barytique, ces sels resteraient au fond de la liqueur spiritueuse, après le traitement de la substance par l'acide hydrochlorique.

Manière de séparer l'oxide chromique et l'acide chromique des alcalis. — On sépare l'oxide chromique des alcalis, comme l'oxide ferrique de ces substances, par le moyen de l'ammoniaque (p. 230). La meilleure manière d'analyser les combinaisons de l'acide chromique avec les alcalis, consiste à les traiter par l'eau, de manière à obtenir des dissolutions concentrées, on convertit l'acide chromique en oxide chromique par l'acide hydrochlorique et l'alcool, on chauffe ensuite la liqueur pour dissiper l'alcool, on précipite l'oxide chromique par l'ammoniaque, et on détermine l'alcali contenu dans la liqueur filtrée, après l'avoir transformé en chlorure métallique.

Détermination des quantités de l'oxide chromique et de l'acide chromique, quand ils existent tous deux ensemble. — Quand il faut séparer l'un de l'autre de l'acide et de l'oxide chromiques, et que tous deux sont à l'état de dissolution, on procède de la manière suivante, d'après *Maus* (*Poggendorff's* Annal., Bd IX, S 127) : On ajoute à la liqueur une dissolution d'acétate plombique, il se produit un précipité de chromate plombique, tandis que l'oxide chromique reste dissous, avec l'acétate plombique qu'on a mis en excès. Cependant il ne faut pas que la liqueur contienne assez d'acide libre pour qu'il y reste un peu de chromate plombique en dissolution, à la faveur de ce dernier. L'acide acétique peut y exister en excès sans inconvénient, parce que le chromate plombique est insoluble dans cet acide.

S'il s'agit de l'analyse d'une combinaison solide d'acide et d'oxide chromiques, et qu'elle vienne d'être récemment précipitée, on peut la mettre en digestion avec une dissolution d'acétate plombique à laquelle on a ajouté un peu d'acide acétique libre. De cette manière on obtient l'oxide chromique dissous, pendant que le chromate plombique reste sans se dissoudre. On fait passer du gaz sulfide hydrique à travers la dissolution de l'oxide chromique, pour la

débarrasser de l'oxide plombique qui a été mis en excès, et ensuite on précipite l'oxide chromique. Il est bon de décomposer aussi le chromate plombique, afin de déterminer combien il contient d'acide chromique. Le meilleur moyen pour cela est de recourir à l'acide hydrochlorique et à l'alcool, on sépare le chlorure plombique qui se produit, et on détermine la quantité d'oxide chromique existante dans la liqueur filtrée : elle sert à calculer celle de l'acide chromique.

XXXVIII. ARSENIC.

Détermination de l'arsenic, de l'acide arsénieux et de l'acide arsenique. — On peut avoir recours à des méthodes diverses pour déterminer quantitativement l'acide arsénieux ou l'acide arsenique contenu dans une dissolution. Si indépendamment de l'acide arsenique, la liqueur ne contient que de l'acide nitrique, et qu'il ne s'y trouve pas de substances fixes, on la mêle avec une quantité rigoureusement pesée d'oxide plombique pur, qui vienne d'être rougi au feu, puis on évapore jusqu'à siccité, et l'on fait rougir le résidu dans une petite capsule de platine tarée. On arrive à la connaissance de la quantité d'acide arsenique en déduisant le poids de l'oxide plombique qu'on a employé de celui de la masse calcinée. Mais il est nécessaire ici que l'acide arsenique ne soit accompagné, dans la dissolution, d'aucun autre acide susceptible de produire avec l'oxide plombique un sel qui puisse résister à l'action du feu. La présence de l'ammoniaque est également nuisible dans cette méthode d'analyse.

Lorsque la liqueur contient de l'acide arsénieux, on y ajoute de l'acide nitrique, et une quantité pesée d'oxide plombique, on évapore le tout jusqu'à siccité, et on calcine au rouge le résidu qui est composé d'acide arsenique et d'oxide plombique. Au moyen de la quantité de l'acide arsenique on calcule celle de l'acide arsénieux.

Il n'est pas facile de convertir l'acide arsénieux dans une liqueur étendue, en acide arsenique, par le moyen de l'acide nitrique seul : il n'y a que l'eau régale qui convienne pour cela. Mais comme on ne saurait arriver à la détermination quantitative de l'acide arsenique à l'aide de la méthode précédente par l'oxide plombique, lorsque la dissolution contient de l'acide hydrochlorique, le mieux est de précipiter l'acide arsénieux en faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur, après y avoir ajouté un acide, et, préférablement à tout autre, de l'acide hydrochlorique. En procédant de cette manière, il se précipite des dissolutions acides étendues du sulfide arsénieux, c'est-à-dire un sulfure d'arsenic dont la composition correspond à celle de l'acide arsénieux. On fait arriver du gaz dans la dissolution jusqu'à ce qu'elle en soit complètement saturée, on l'abandonne ensuite dans un endroit échauffé très-modérément tant qu'elle exhale encore l'odeur de l'hydrogène sulfuré. Par ce moyen on précipite complètement les dernières traces de sulfure d'arsenic qui restent encore dans une liqueur après qu'on l'a saturée de gaz sulfide hydrique. Lorsqu'on veut précipiter de sa dissolution aqueuse l'acide arsénieux, à l'état de sulfure d'arsenic, au moyen du gaz sulfide hydrique, il est nécessaire d'ajouter de l'acide hydrochlorique à la liqueur.

On rassemble le sulfure d'arsenic obtenu sur un filtre pesé et on le lave, après quoi on le fait sécher à une douce chaleur et on le pèse. Est-on convaincu qu'il n'y a que de l'acide arsénieux dans la dissolution, on pourrait en calculer la quantité d'après le poids du sulfure d'arsenic obtenu, cependant l'on commet dans ce cas même une erreur, puisque le sulfure d'arsenic obtenu se trouve mêlé avec du soufre provenant du sulfide hydrique qui était dissous, et que par conséquent ce sulfure contient plus de soufre qu'il n'en devrait contenir d'après le calcul. Cependant lorsqu'on présume qu'il existait un peu d'acide arsenique dans l'acide arsénieux, le sulfure d'arsenic doit toujours être examiné ultérieurement, ce qu'il est également utile de faire, par les motifs que je viens de rapporter, quand bien même la liqueur ne contient que de l'acide arsénieux. Cet examen se fait le mieux de la manière suivante. Après avoir séché et pesé le sulfure, on en introduit autant qu'on en peut séparer du filtre, dans un petit matras ou dans un verre à pied, et on pèse de nouveau le filtre, ce qui fait connaître la quantité de sulfure d'arsenic employée pour l'expérience. Cela fait, on l'arrose avec de l'eau régale et on l'y laisse digérer. Par ce moyen l'arsenic se convertit en acide arsenique, une partie du soufre passe à l'état d'acide sulfurique, et une autre partie se sépare à l'état élémentaire. On devrait trop prolonger l'opération et renouveler plusieurs fois l'eau régale, si on voulait transformer tout le soufre en acide sulfurique. Par conséquent dès que le soufre s'est ramassé convenablement, on le jette sur un filtre et on le lave, après quoi il est séché avec beaucoup de précaution et pesé. La liqueur filtrée est mêlée avec une dissolution de chlorure barytique ; la quantité de sulfate barytique obtenu et bien lavé sert à calculer celle du soufre renfermée dans ce sulfate. La somme de ces deux quantités de soufre représente la quantité du soufre contenu dans le sulfure d'arsenic employé. La différence entre le poids de ce sulfure et celui du soufre indique la quantité de l'arsenic, au moyen de laquelle on calcule celle de l'acide arsénieux.

Cependant, lorsqu'on a recours à cette méthode, il ne faut pas négliger la précaution de ne filtrer le soufre non dissous, qu'après l'avoir laissé pendant un laps de temps assez long en digestion dans l'eau régale. La couleur du sulfure d'arsenic ne diffère pas beaucoup de celle du soufre ; mais quand on a quelque expérience, on peut très-bien juger à la couleur et à l'aspect

du soufre non attaqué, s'il contient du sulfure d'arsenic ou non.

Après avoir précipité l'acide arsenieux d'une liqueur, à l'état de sulfure d'arsenic, au moyen du gaz sulfide hydrique, et déterminé le poids du précipité, on sépare souvent la petite quantité de soufre mêlée au sulfure d'arsenic, en traitant le précipité par l'ammoniaque, qui dissout le sulfure d'arsenic sans attaquer le soufre. On peut donc ainsi déterminer la quantité de ce dernier.

L'acide arsenique dissous se détermine quantitativement, à l'instar de l'acide arsenieux, au moyen du gaz sulfide hydrique, dans le cas où l'on ne peut avoir recours à la méthode qui a été décrite plus haut et dans laquelle on se sert de l'oxide plombique, comme par exemple lorsque la dissolution contient de l'acide hydrochlorique ou des principes constituans fixes au feu. Cependant il s'en faut de beaucoup que le gaz sulfide hydrique précipite l'acide arsenique aussi promptement que l'acide arsenieux. L'acide arsenique est de tous les corps celui que le gaz sulfide hydrique précipite avec le plus de lenteur. Aussi la liqueur chargée de sulfide hydrique retient-elle en dissolution une quantité bien plus considérable du sulfure d'arsenic produit, que lorsqu'on précipite l'acide arsenieux. Cependant ce sulfure dissous peut aussi être précipité complétement, en exposant le tout à une douce chaleur, jusqu'à ce que l'odeur du sulfide hydrique ait disparu.

Quand on sait positivement qu'il n'y a que de l'acide arsenique dans la dissolution, on pourrait calculer la quantité de cet acide d'après le poids de sulfure qui se produit, et qui, étant du sulfide arsenique, lui correspond parfaitement : cependant il ne faut pas perdre de vue que le sulfure précipité dans ce cas doit contenir un excès de soufre, provenant de la décomposition par l'air du sulfide hydrique qui a été dissous dans la liqueur. Or, comme cet excès pourrait aller souvent à quelques centièmes, il est nécessaire de soumettre le sulfure à l'analyse. On s'y prend pour cela exactement de la même manière qu'à l'égard du sulfide arsenieux, c'est-à-dire du sulfure d'arsenic que le gaz sulfide hydrique précipite des dissolutions d'acide arsenieux.

Au lieu de faire passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la dissolution étendue, pour déterminer combien elle contient d'acide arsenieux ou d'acide arsenique, on peut procéder aussi de la manière suivante. On sursature la liqueur acide avec de l'ammoniaque, et on y ajoute une suffisante quantité de sulfhydrate ammonique, d'où résulte du sulfure d'arsenic, qui se dissout complétement et facilement dans l'excès de sulfhydrate ammonique, à quelque degré de sulfuration qu'il se trouve, c'est-à-dire qu'il soit sulfide arsenieux ou sulfide arsenique. Si la dissolution est très-concentrée, on l'étend de beaucoup d'eau, et on y ajoute avec circonspection assez d'acide hydrochlorique pour la rendre faiblement acide. Du sulfure d'arsenic se précipite alors, avec dégagement de gaz sulfide hydrique. On fait digérer la liqueur à une très-douce chaleur, jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du sulfide hydrique, et ensuite on en sépare le sulfure d'arsenic par la filtration. Il est absolument nécessaire d'analyser ce sulfure, ainsi qu'il vient d'être dit, parce qu'il contient en mélange beaucoup de soufre provenant de la décomposition du sulfhydrate ammonique.

Lorsqu'en faisant usage de cette méthode on n'a pas ajouté une très-grande quantité d'eau à la dissolution du sulfure d'arsenic dans le sulfhydrate ammonique, avant de la décomposer par l'acide hydrochlorique, et qu'on y verse ensuite trop de cet acide, on n'obtient pas la totalité de l'arsenic à l'état de sulfure. Il vaut mieux, dans la plupart des cas, prendre de l'acide acétique, au lieu d'acide hydrochlorique, pour opérer la décomposition de la liqueur.

La méthode de précipiter les acides arsenieux et arsenique à l'état de sulfure d'arsenic, et de déterminer, d'après la quantité qu'on obtient de ce dernier, celle de l'arsenic métallique, est, avec celle de *Berthier*, dont je parlerai tout à l'heure, presque la seule qui donne des résultats satisfaisans. Ordinairement on précipite l'acide arsenique, par des dissolutions d'acétate ou de nitrate plombique, à l'état d'arseniate plombique, d'après le poids duquel on détermine la quantité de l'acide arsenique. Mais cette méthode procure des résultats dont on doit rarement être satisfait. D'ailleurs elle présente plus de difficultés que celle qui vient d'être décrite, quand la dissolution contient d'autres oxides métalliques. En outre, comme il est nécessaire de déterminer encore la quantité de l'acide arsenique dans l'arseniate plombique produit, si l'on veut avoir des résultats qui approchent de la vérité, cette méthode est beaucoup plus compliquée que la détermination quantitative de l'arsenic à l'état de sulfure.

Berthier a indiqué une autre méthode de déterminer quantitativement l'acide arsenique dans des liquides pouvant contenir non-seulement de l'acide nitrique et de l'acide hydrochlorique, mais encore de l'acide sulfurique et quelques substances fixes, pourvu que celles-ci ne soient pas précipitables par l'ammoniaque. On prend un poids quelconque bien connu de fer métallique pur, on le dissout à chaud dans de l'acide nitrique, on mêle la dissolution ferrique avec la liqueur dans laquelle on doit déterminer l'acide arsenique, et on précipite le tout par un excès d'ammoniaque. Si la quantité d'oxide ferrique qu'on ajoute est assez considérable pour pouvoir former un sous-sel avec l'acide arsenique, cet acide se précipite en totalité, parce que l'arseniate sesquiferrique n'est ni dissous ni décomposé par l'ammoniaque. Le précipité est

très-mucilagineux et difficile à laver. Cependant, lorsqu'on a employé un grand excès d'oxide ferrique, le volume du précipité s'en trouve bien augmenté, mais le lavage s'exécute plus rapidement, parce que le précipité, devenu moins mucilagineux dans la même proportion, laisse mieux passer la liqueur et l'eau de lavage. Après la dessiccation, on fait rougir le précipité. Il faut le soumettre dans les commencemens à une très-douce chaleur, parce qu'il contient un peu d'ammoniaque, qu'on volatilise de cette manière. Si on n'agissait point ainsi et qu'on élevât brusquement la chaleur, un peu d'acide arsenique pourrait être réduit en acide arsenieux par l'ammoniaque, et perdu. Si la liqueur contenait de l'acide sulfurique, il est à propos, après avoir fait rougir et pesé le précipité, de le calciner encore une fois, afin de voir s'il ne diminue plus de poids par là, car il est possible qu'une calcination trop peu prolongée n'ait pas complétement dissipé tout l'acide sulfurique.

D'après le poids du précipité calciné on trouve la quantité de l'acide arsenique qui existait dans la dissolution, car ce qu'il pèse de plus que l'oxide ferrique qu'il contient consiste en acide arsenique. Comme on connaît la quantité du fer qui est dissous, on sait aussi quelle est celle de l'oxide ferrique. Cependant il ne faut pas perdre de vue que tous les fers forgés contiennent un peu de charbon. On peut admettre que ce dernier s'élève à un demi pour cent dans le fer forgé ordinaire, dont par conséquent 100 parties ne donnent que 143,80 parties d'oxide ferrique, au lieu de 144,22.

Il faut éviter d'employer cette méthode lorsque la liqueur chargée d'acide arsenique contient des oxides métalliques qui ne sont point précipités par un excès d'ammoniaque. La dissolution ne doit contenir non plus ni chaux, ni strontiane, ni baryte. Parmi les substances fixes, il n'y a guère que les alcalis dont la présence ne nuise point.

Il est nécessaire de ne point ajouter trop peu d'oxide ferrique à la liqueur, parce que l'arseniate ferrique neutre se dissout dans l'ammoniaque. Un grand excès de cet oxide est avantageux, au contraire, ainsi que j'en ai déjà fait la remarque précédemment. On peut employer une partie de fer pour deux parties d'acide arsenique qu'on soupçonne dans la liqueur.

Cette méthode peut servir aussi à déterminer la quantité de l'acide arsenieux dans une liqueur, après qu'on l'a converti en acide arsenique par le moyen de l'eau régale.

Manière de séparer l'acide arsenieux et l'acide arsenique des oxides de chrome, de titane, d'urane, de nickel, de cobalt, de zinc, du fer et de manganèse, des terres et des alcalis. — Ces substances n'étant pas précipitables par le gaz sulfide hydrique, c'est ce réactif qu'on emploie pour les séparer de l'acide arsenieux ou de l'acide arsenique. Il faut acidifier la dissolution étendue, but pour lequel l'acide hydrochlorique mérite la préférence dans la plupart des cas, et y faire arriver le gaz jusqu'à ce qu'elle en soit complétement saturée ; ensuite on la laisse reposer, à une très-douce chaleur, jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du sulfide hydrique. On recueille sur un filtre le sulfure d'arsenic qui s'est précipité, et on le détermine de la manière qui a été décrite précédemment. Quant à la liqueur filtrée, on en sépare les autres substances. Si la dissolution contenait de l'oxide ferrique, le gaz sulfide hydrique le convertit en oxide ferreux.

Lorsque l'arsenic est allié aux métaux des oxides désignés en tête de ce paragraphe, on dissout l'alliage dans de l'acide nitrique ou dans de l'eau régale ; on étend d'eau la dissolution, et on la traite par le gaz sulfide hydrique. Dans ce cas, le traitement de l'alliage par l'acide nitrique est quelquefois préférable à celui par l'eau régale, attendu que l'acide nitrique ne donne guère naissance qu'à de l'acide arsenieux, tandis que l'eau régale produit principalement de l'acide arsenique, et que ce dernier est plus difficile à précipiter que l'autre par le gaz sulfide hydrique. Lorsqu'on a dissous un alliage d'arsenic à chaud dans de l'acide nitrique, on fait bien d'étendre la dissolution avec de l'eau pendant qu'elle est encore chaude, sans quoi l'acide arsenieux cristalliserait par le refroidissement.

Quand l'arsenic se trouve uni à des métaux qui ne sont pas précipités de leurs dissolutions acides, à l'état de sulfures métalliques, par le gaz hydrogène sulfuré, tels que le fer, le nickel, le cobalt, le zinc et le manganèse, et que la combinaison renferme en même temps des traces de cuivre, de bismuth, ou d'un autre métal précipitable, comme l'arsenic lui-même, de la dissolution acide, à l'état de sulfure métallique, par le gaz sulfide hydrique, ce qu'il y a de mieux à faire, c'est de faire passer pendant très-peu de temps un courant de gaz sulfide hydrique à travers la dissolution de la combinaison arsenicale rendue acide et étendue d'eau, ou bien d'ajouter à cette dissolution un peu de sulfide hydrique dissous dans l'eau ; par ce moyen les petites quantités de sulfure cuivrique, de sulfure bismuthique, etc., se précipitent en combinaison avec un peu de sulfure d'arsenic. On les sépare par la filtration, on les traite immédiatement avec le filtre par l'eau régale ou par l'acide nitrique, qui les dissout et qui peut en dissocier du soufre, on sursature la dissolution avec de l'ammoniaque et l'on y ajoute ensuite du sulfhydrate ammonique. Ce réactif ne dissout pas les sulfures cuivrique, bismuthique, etc., tandis qu'il dissout le sulfure d'arsenic. On peut ajouter cette dissolution à la liqueur acide d'où l'on précipite ensuite la totalité de l'arsenic, à l'état de sulfure, en y faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique.

Manière de séparer l'acide arsenieux et l'a-

acide arsénique des oxides de mercure, d'argent, de cuivre, de bismuth, de plomb et de cadmium, ainsi que des oxides désignés dans le paragraphe précédent. — C'est avec le secours du sulfhydrate ammonique qu'on sépare les acides arsénieux et arsénique de ces oxides. Quand la dissolution est acide, on la rend ammoniacale. Ensuite on y ajoute une suffisante quantité de sulfhydrate ammonique. Lorsque l'arsenic y est fort abondant, on laisse le tout digérer pendant long-temps avec un excès de sulfhydrate ammonique, en couvrant le vase avec une plaque de verre durant toute la digestion. Il est mieux, si l'arsenic existe en grande quantité, d'exécuter la digestion à une chaleur plus forte dans un matras qui ne soit pas hermétiquement bouché. Après le refroidissement complet, on réunit les sulfures métalliques insolubles sur un filtre, et on les lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfhydrate ammonique. Ils servent ensuite à déterminer la quantité des oxides, d'après les méthodes qui ont été exposées précédemment. A l'égard de la liqueur filtrée, on l'acidifie faiblement, en y ajoutant de l'acide acétique ou de l'acide hydrochlorique, après l'avoir étendue d'une suffisante quantité d'eau, et on la laisse digérer à une douce chaleur jusqu'à ce qu'elle ne répande plus l'odeur du sulfide hydrique; à cette époque, tout le sulfure d'arsenic dissous est précipité. On le recueille sur un filtre pesé, et on en détermine le poids. Puis on détermine la quantité de soufre qu'il contient et d'après laquelle on trouve celle de l'arsenic.

Le sulfhydrate ammonique ne sépare cependant pas complétement l'arsenic des métaux désignés en tête du paragraphe, à moins qu'on ne laisse digérer assez long-temps avec lui les sulfures métalliques qu'il n'a pas la faculté de dissoudre.

On peut aussi recourir à cette méthode pour séparer de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique les oxides de manganèse, de fer, de zinc et de cobalt dont les sulfures métalliques ne sont point solubles dans un excès de sulfhydrate ammonique. On la préfère quelquefois à celle qui consiste à faire traverser la dissolution acide par un courant de gaz sulfide hydrique, pour séparer l'arsenic de ces oxides. Mais, dans ce cas aussi, on doit laisser les sulfures métalliques insolubles digérer assez long-temps avec l'excès de sulfhydrate ammonique, précaution sans laquelle ils pourraient contenir encore de petites quantités de sulfure d'arsenic. Lorsqu'on emploie cette méthode pour séparer les oxides de fer des acides de l'arsenic, il arrive parfois qu'en dissolvant le sulfure de fer dans de l'acide hydrochlorique, on obtient un très-petit résidu de sulfure d'arsenic; cet effet n'a cependant pas lieu quand la digestion dans le sulfhydrate ammonique a été conduite avec la circonspection convenable.

Il arrive aussi quelquefois qu'on se sert du sulfhydrate ammonique pour séparer les alcalis et même les terres des acides de l'arsenic. Avant d'employer ce réactif, si la dissolution est acide, on la rend alcaline, en y ajoutant de l'ammoniaque. Puis on précipite le sulfure d'arsenic par le moyen de l'acide hydrochlorique, et on détermine l'alcali ou la terre dans la liqueur séparée de ce sulfure par la filtration.

Souvent, lorsque des arséniates métalliques sont dissous dans des acides, on précipite les oxides métalliques par la dissolution de potasse pure en excès. Mais cette méthode ne doit jamais être mise en usage quand on veut obtenir un résultat qui se rapproche de la vérité. Lors même qu'une base est précipitée complétement de ses dissolutions dans l'acide hydrochlorique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique ou autres acides volatils, soit par les alcalis purs, soit par les carbonates alcalins, cet effet n'a point lieu dès qu'il se trouve aussi de l'acide arsénique dans la liqueur. Verse-t-on dans celle-ci assez d'alcali pour la saturer exactement, l'arséniate se précipite; en ajoutant davantage d'alcali, le précipité contient bien une moins grande quantité d'acide arsénique, mais on ne peut presque jamais parvenir, par aucun excès quelconque d'alcali, à dépouiller complétement cet acide de sa base.

Quoi qu'il en soit, lorsqu'il s'agit d'analyser des combinaisons arséniques sèches qui contiennent une base insoluble dans le carbonate alcalin, on peut séparer cette base de l'acide arsénique, en prenant un poids quelconque de la combinaison réduite en poudre très-fine, la mêlant avec trois fois son poids de carbonate potassique ou sodique sec, fondant le mélange dans un grand creuset de platine et le faisant rougir. La masse rougie est traitée ensuite par de l'eau; celle-ci dissout l'arséniate alcalin qui s'est formé, et le carbonate alcalin qu'on a mis en excès, tandis que les oxides avec lesquels l'acide arsénique était combiné restent sans se dissoudre; on les lave et on en détermine le poids. Cependant il vaut mieux, dans beaucoup de cas, les dissoudre dans de l'acide hydrochlorique, et les précipiter par de l'ammoniaque ou autres réactifs, attendu qu'ils contiennent souvent une petite quantité de l'alcali fixe, dont on ne saurait les débarrasser par le lavage.

Après qu'on a déterminé la quantité des oxides avec lesquels était combiné l'acide arsénique, celle de celui-ci est indiquée par la perte. Cependant il est préférable d'en déterminer la quantité, dans la liqueur séparée des bases insolubles par la filtration, en ayant recours au sulfhydrate ammonique, ou, après avoir rendu cette liqueur acide, en y faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique.

Les combinaisons de l'acide arsénique avec les oxides de manganèse, de fer, de zinc, de cobalt, de nickel, de cuivre et d'autres métaux, peuvent être analysées ainsi. Néanmoins,

quand la combinaison contient de l'alumine, on ne saurait séparer la terre de l'acide arsenique par cette méthode.

Lorsque l'arsenic est combiné, à l'état métallique, avec des métaux dont les oxides sont insolubles dans les carbonates alcalins, tels que le fer, le nickel, le cobalt, le manganèse, le zinc, le cuivre, etc., on peut aussi décomposer ces combinaisons d'une manière avantageuse pour l'analyse, en en mêlant intimement une quantité pesée et réduite en poudre fine avec le triple de son poids de carbonate sodique et une égale quantité de nitrate potassique, et en faisant fondre ce mélange au-dessus de la lampe à esprit de vin dans un creuset de porcelaine, ou, si la quantité de l'arsenic n'est pas trop grande, dans un creuset de platine, sur le fond duquel on a mis un peu de carbonate sodique. La fusion s'opère sans ignition et avec un léger boursoufflement de la masse. Après le refroidissement, la masse fondue est traitée par de l'eau bouillante, qui dissout de l'arseniate alcalin, sans toucher à l'oxide du métal avec lequel l'arsenic était combiné. Après le lavage, l'oxide métallique est dissous dans l'acide hydrochlorique, et l'on en détermine la quantité d'après des méthodes qui ont été exposées précédemment. Wöhler (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XXV, S. 302) s'est servi de cette méthode pour analyser une combinaison d'arsenic et de nickel.

On peut encore déterminer la quantité de l'arsenic contenu dans la dissolution de l'arseniate alcalin, en rendant celle-ci acide par l'acide hydrochlorique, pour en précipiter l'arsenic à l'état de sulfure au moyen du gaz sulfide hydrique. Cependant il faut remarquer ici, que si la combinaison métallique renferme assez d'arsenic pour en perdre une partie par la calcination dans un petit matras, il est impossible d'éviter qu'il ne se volatilise une portion de l'arsenic, pendant la fusion au moyen du carbonate et du nitrate alcalin, avec quelque circonspection qu'on y procède. Dans l'analyse de ces arseniures, d'après la méthode susmentionnée, il vaut par conséquent mieux déterminer le contenu en arsenic par la perte. Cependant lorsque la combinaison contient moins d'arsenic, et qu'elle n'en perd point par la calcination dans un petit matras, la fusion ne lui en fait pas abandonner non plus, et l'on peut déterminer par l'analyse la quantité qu'elle en contient.

Lorsque la combinaison renferme, outre l'arsenic, du soufre, du phosphore, ou d'autres substances analogues à celles-ci, l'eau avec laquelle on traite la masse fondue, dissout, outre l'arseniate alcalin, du sulfate et du phosphate alcalin.

Quelquefois aussi on cherche à séparer l'acide arsenique des bases, et à le déterminer quantitativement, en dissolvant la combinaison qui le contient dans de l'acide nitrique, ajoutant ensuite à la liqueur une dissolution de nitrate plombique, et évaporant le tout jusqu'à siccité, avec ménagement. L'excès d'acide nitrique se volatilise par là, et l'eau avec laquelle on traite ensuite la masse sèche ne dissout que le nitrate plombique mis en excès, ainsi que les bases primitivement unies à l'acide arsenique, mais actuellement combinées avec l'acide nitrique, tandis qu'on obtient un résidu insoluble d'arseniate plombique. D'après le poids de ce dernier, on calcule la quantité de l'acide arsenique, et, à cet effet, on admet ordinairement que le sel est neutre. Cependant cette supposition manque d'exactitude : il faut au moins déterminer la quantité de l'oxide plombique dans l'arseniate plombique qu'on a obtenu. On doit aussi, pour trouver celle de la base, commencer par débarrasser la liqueur filtrée de l'oxide plombique qu'elle peut retenir en dissolution. On voit, d'après cela, que cette méthode ne mérite pas d'être employée, comme je l'ai déjà précédemment établi.

Manière de séparer l'acide arsenique de l'oxide plombique, de la baryte, de la strontiane et de la chaux. — Les bases avec lesquelles l'acide sulfurique forme des combinaisons qui sont insolubles dans l'eau ou dans l'alcool faible, peuvent être séparées de l'acide arsenique à l'aide d'une méthode facile et sûre, qui permet d'en déterminer la quantité. Ces bases sont la baryte, la chaux, la strontiane et l'oxide plombique. Lorsqu'elles sont combinées avec de l'acide arsenique, et qu'on a sous forme solide la combinaison dont l'analyse doit être faite, on commence par déterminer le poids de cette dernière. Si elle contient de l'eau, il faut la faire rougir avant de la peser. On la pulvérise ensuite, et on verse dessus de l'acide sulfurique, avec lequel on la laisse digérer pendant quelque temps. Puis, si la base n'est que de la baryte seule, on ajoute de l'eau, on recueille le sulfate barytique sur un filtre, on le lave, et on en détermine le poids, d'après lequel on calcule la quantité de la baryte; celle de l'acide arsenique est indiquée ensuite très-exactement par la perte. Si la base est de la chaux, de la strontiane ou de l'oxide plombique, après avoir décomposé la combinaison par l'acide sulfurique, on y ajoute, non pas de l'eau, mais de l'alcool, dans lequel les sulfates de ces bases sont insolubles, tandis que l'acide arsenique mis à nu et l'acide sulfurique qui a été ajouté en excès s'y dissolvent. On sépare les sulfates par la filtration, on les lave avec de l'alcool, et on en détermine le poids, d'après lequel on calcule la quantité des bases.

Cependant il est bon, avant de mettre ces combinaisons d'acide arsenique en digestion avec l'acide sulfurique, de les traiter par l'acide hydrochlorique, dans lequel les arseniates neutres et les sous-arseniates sont tous solubles; les surarseniates s'y dissolvent de même, mais seulement lorsqu'ils sont secs. La plupart des

arséniates ayant pour base des terres ou des oxides métalliques, ne sont souvent point dissous par l'acide hydrochlorique concentré. Ceux-là ne peuvent être décomposés qu'autant qu'on fait bouillir leur poudre avec de l'acide sulfurique concentré, dans une capsule de platine, et qu'on prolonge assez long-temps l'ébullition, sans cependant la faire durer jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique soit volatilisé. Lorsqu'après le refroidissement, on verse de l'eau sur la masse, elle la dissout complétement, si toutefois la base n'est point une de celles qui forment avec l'acide sulfurique des combinaisons insolubles ou peu solubles.

Manière de séparer l'arsenic d'autres métaux avec lesquels il est allié. — Quand il s'agit d'analyser une combinaison d'arsenic avec d'autres métaux, la plupart de ces derniers peuvent être séparés de l'arsenic par le moyen du chlore, en suivant la méthode que j'ai décrite p. 316 pour séparer l'antimoine des métaux dont les chlorures ne sont pas volatils. Cependant les arséniures métalliques ne sont pas à beaucoup près aussi faciles à décomposer par le chlore que les combinaisons produites par l'union des sulfures d'arsenic et d'antimoine avec d'autres sulfures métalliques, et dont le mode de décomposition par ce corps sera exposé plus loin, à l'article du *soufre*. Il est tel de ces alliages dont, lors même qu'on n'en a soumis que quelques grammes à l'analyse, et qu'on a fait passer du chlore dessus pendant un jour entier, après les avoir chauffés, une portion reste encore dans la boule de verre sans avoir subi de décomposition. Par conséquent lorsqu'on traite les chlorures non volatils par de l'eau, afin de les y dissoudre, s'ils sont solubles, on obtient un résidu produit par la portion de la combinaison qui ne s'est pas décomposée, on doit peser ce résidu, et en déduire le poids de celui de la quantité de substance qu'on a mise en expérience. La lenteur avec laquelle les arséniures métalliques se décomposent fait qu'on ne doit recourir à la méthode de les analyser par le chlore que quand les oxides des métaux ne peuvent être séparés des acides de l'arsenic ni par le gaz sulfide hydrique ni par le sulfhydrate ammoniaque. S'il est possible de les isoler à l'aide de l'un ou de l'autre de ces réactifs, on dissout l'arséniure métallique dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale.

Manière de séparer l'arsenic de l'étain. — La séparation de l'arsenic et de l'étain présente des difficultés qui jusqu'à présent n'ont pu être surmontées. On ne connaît pas encore de méthode certaine pour séparer ces deux métaux l'un de l'autre.

Manière de séparer l'arsenic de l'antimoine. — Des difficultés nombreuses se présentent également quand il s'agit de séparer l'un de l'autre l'arsenic et l'antimoine. Cependant si les deux métaux sont combinés ensemble à l'état régulin, il suffit de chauffer l'alliage, à l'abri du contact de l'air, pour dégager l'arsenic, qui passe à la distillation. Cette méthode n'est point applicable dans le cas où il s'agit de séparer l'arsenic d'autres métaux, parce qu'à la chaleur rouge ceux-ci retiennent ordinairement une partie et souvent même la totalité de l'arsenic, qu'il n'est même pas possible, à beaucoup près, de dissiper d'une manière complète par le grillage à l'air libre.

Quand on veut séparer l'antimoine de l'arsenic, le mieux est de faire rougir l'alliage dans une atmosphère de gaz hydrogène. On peut employer pour cela un appareil semblable à celui qui est représenté Pl. II, fig. 3. Lorsque la quantité de l'arsenic est considérable dans l'alliage, il faut avoir soin que le tube postérieur, soudé avec la boule de verre *g*, n'ait pas un trop petit diamètre. Dès que l'appareil est rempli de gaz hydrogène, on chauffe la boule *g*, et l'on continue à y appliquer la chaleur jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus d'arsenic dans le tube postérieur. A l'aide d'une petite lampe à esprit-de-vin, on pousse continuellement le métal hors du tube, jusqu'à ce que celui-ci en soit débarrassé. Lorsque l'arsenic a été complétement chassé du tube, on laisse refroidir la boule de verre, sans cesser d'y faire arriver du gaz hydrogène. Ensuite on la pèse avec l'antimoine métallique restant, et la perte indique la quantité de l'arsenic. Il est nécessaire, dans cette opération, de ne point employer une chaleur trop forte, qui volatiliserait un peu d'antimoine. Au reste, il va sans dire qu'on doit bien se garder de respirer les vapeurs arsenicales. Aussi l'expérience doit-elle être faite, non pas dans une chambre du laboratoire, mais sous le manteau de la cheminée. Presque tout l'arsenic qu'on trouve dans la nature sous le nom de cobalt gris, contient de petites quantités d'antimoine, qui peuvent être déterminées par la méthode dont on vient de lire la description.

Cependant, lorsque de l'antimoine et de l'arsenic sont dissous dans une liqueur, ou quand les deux métaux, combinés ensemble à l'état solide, sont unis encore avec d'autres substances, de manière qu'on ne puisse pas appliquer à leur analyse la méthode qui vient d'être passée en revue, il faut recourir à une autre voie pour les séparer l'un de l'autre. On étend alors la dissolution d'une suffisante quantité d'eau, après y avoir ajouté de l'acide tartrique, précaution sans laquelle l'eau lui ferait prendre un aspect laiteux. Si la combinaison qu'on examine est composée de métaux à l'état régulin, on la dissout dans de l'eau régale, on verse de l'acide tartrique dans la dissolution, et l'on y ajoute ensuite de l'eau. Puis on fait passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur, jusqu'à ce qu'elle soit saturée, et on la chauffe ensuite très-doucement, afin que les sulfures métalliques puissent se séparer complétement. Lorsque la dissolution contient de l'acide arsenique, on reconnaît clairement qu'il se précipite un pro-

mier lieu du sulfure d'antimoine, et beaucoup plus tard du sulfure d'arsenic, en sorte qu'il se forme d'abord une couche d'un rouge orangé, qui se recouvre ensuite d'une autre couche d'un jaune clair. Il est donc nécessaire, avant de filtrer, de mêler exactement ces deux couches l'une avec l'autre, en les remuant avec une tige de verre.

La filtration s'exécute à travers un filtre pesé, sur lequel on fait sécher les sulfures à une chaleur extrêmement douce, jusqu'à ce qu'ils ne perdent plus rien de leur poids. Après avoir déterminé le poids de ces sulfures, on en fait tomber une partie, la moitié environ, dans un verre à patte, puis on recommence à chauffer très-doucement le sulfure restant, avec le filtre, et on le pèse, ce qui fait connaître la quantité de substance sur laquelle on va opérer maintenant. On oxide cette substance dans le verre à patte, et avec beaucoup de circonspection, par le moyen de l'eau régale, en suivant de préférence la marche qui a été tracée p. 311 pour l'oxidation du sulfure d'antimoine. On ajoute ensuite de l'acide tartrique à la dissolution, et on l'étend d'eau. S'il s'est séparé du soufre, on en débarrasse la liqueur par la filtration, et on en détermine la quantité. Prenant alors la liqueur filtrée, on y verse une dissolution de chlorure barytique, pour en précipiter l'acide sulfurique qui s'est formé. D'après le poids du sulfate barytique, on calcule la quantité de soufre qu'il contient, et à cette quantité on ajoute celle de la portion de soufre que l'eau régale n'a point oxidée. Lorsqu'on a déterminé de cette manière le soufre dans un poids quelconque des sulfures métalliques, il est facile d'en déduire le poids collectif de l'antimoine et de l'arsenic.

Une autre portion des sulfures métalliques qu'on a obtenus est traitée dans une atmosphère de gaz hydrogène, comme le sulfure d'antimoine dont on veut déterminer la quantité d'antimoine. La description de cette méthode a été donnée p. 312. On pèse une boule de verre aux deux côtés de laquelle ont été soudés des tubes de verre, et on y introduit la quantité qu'on juge convenable des sulfures métalliques secs qui ont été obtenus, ensuite on nettoie les tubes de verre très-soigneusement avec la barbe d'une plume, et on pèse de nouveau le tout, ce qui fait connaître la quantité de sulfures sur laquelle on va opérer. L'appareil étant monté, et rempli de gaz hydrogène, on chauffe la boule d'abord peu à peu, et ensuite avec plus de force. Il commence par se dégager l'excès de soufre du sulfure d'antimoine, puis il se sublime du sulfure d'arsenic, dont l'action du gaz hydrogène convertit une partie en arsenic métallique. On a soin de chasser tout le sublimé du tube avec la flamme d'une petite lampe à esprit de vin. Il est très-nécessaire de ne pas chauffer long-temps la boule de verre avec force, parce qu'autrement de l'antimoine pourrait se sublimer avec l'arsenic : cependant il ne faut pas non plus que la chaleur soit trop faible, car alors la réduction n'aurait pas lieu d'une manière complète. On pèse l'antimoine qui reste.

Lorsqu'on procède avec la circonspection convenable, cette méthode donne un résultat dont on doit se contenter, quoiqu'il ne soit pas parfaitement exact, néanmoins il ne s'éloigne ordinairement de la vérité que d'un demi pour cent environ.

Comme on apprend ainsi quelle est la quantité d'antimoine dans les sulfures métalliques qu'on a obtenus, et qu'une autre expérience a déjà donné celle du soufre, la perte indique celle de l'arsenic.

Cette méthode est préférable à d'autres qu'on a proposées pour séparer l'antimoine et l'arsenic ou leurs oxides, et qui donnent des résultats plus éloignés de la vérité. Du reste il est nécessaire que la séparation du sulfure d'arsenic et de l'antimoine ait lieu dans une atmosphère de gaz hydrogène, parce qu'à la distillation ordinaire une quantité assez considérable de sulfure d'antimoine se volatilise avec le sulfure d'arsenic.

A peine est-il nécessaire de faire remarquer que quand on met en pratique la méthode qui vient d'être décrite, il faut bien se garder de respirer les vapeurs arsenicales, on conçoit aussi que l'opération doit être faite sous le manteau d'une cheminée, et non dans une pièce du laboratoire.

On voit que cette méthode permet de découvrir et de peser la plus petite quantité d'antimoine dans du sulfure d'arsenic plus aisément qu'une faible proportion d'arsenic dans du sulfure d'antimoine.

Ordinairement on s'y prend d'une autre manière pour séparer l'arsenic de l'antimoine. On pulvérise l'alliage et on le traite par l'acide nitrique, jusqu'à ce qu'il soit complétement oxidé, puis on étend la liqueur d'eau, et par la filtration on sépare l'oxide antimonique insoluble de l'acide arsenieux dissous. On verse encore dans cette dissolution une petite quantité d'ammoniaque, avec laquelle on doit la saturer exactement, afin d'en précipiter un peu d'oxide antimonique qui a été dissous, ou bien on traite l'alliage pulvérisé par de l'eau régale, on évapore la dissolution acide jusqu'à siccité, pour dissiper l'acide nitrique et l'acide hydrochlorique, en évitant de chauffer la masse avec trop de force, et au moyen de l'eau on sépare l'acide antimonique qui s'est formé de l'acide arsenique; on sature ensuite exactement la dissolution avec de l'ammoniaque, afin d'en précipiter la petite quantité d'acide antimonique qui a pu se dissoudre. Cependant ces deux méthodes ne donnent point de résultats exacts, parce que l'oxide antimonique ou l'acide antimonieux qu'on obtient, contient une quantité assez considérable d'oxide arsenieux ou d'acide arsenique. On ne peut donc pas les employer quand il s'agit d'analyses quantitatives, et il n'est avantageux d'y recourir que lorsqu'on veut examiner si des combinai-

sons d'antimoine contiennent de l'arsenic.

Lorsqu'on a un alliage d'arsenic et d'antimoine avec d'autres métaux, ou que les oxides d'arsenic et d'antimoine sont combinés avec ceux d'autres métaux, on dissout la combinaison dans de l'eau régale, ou, si elle est oxidée, dans de l'acide hydrochlorique, on ajoute de l'acide tartrique à la dissolution, et on l'étend d'eau. Puis on précipite l'antimoine et l'arsenic par le moyen du gaz sulfide hydrique, pourvu que les autres métaux ne soient pas précipitables de dissolutions acides par ce réactif. On sépare les sulfures d'antimoine et d'arsenic par la filtration, on sursature la liqueur filtrée avec de l'ammoniaque, et on en précipite les autres oxides métalliques à l'aide du sulfhydrate ammonique, car la présence de l'acide tartrique empêche qu'ils puissent être précipités par d'autres réactifs. Le plus difficile alors est de précipiter le nickel, car on sait que sa précipitation par le sulfhydrate ammonique présente de grandes difficultés. Lorsqu'au contraire les métaux combinés avec l'antimoine et l'arsenic sont susceptibles d'être précipités de dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, il faut avoir recours au sulfhydrate ammonique pour opérer la séparation.

Détermination des quantités de l'acide arsenieux et de l'acide arsenique, quand tous deux existent ensemble. — Lorsque l'acide arsenieux et l'acide arsenique sont contenus ensemble dans une liqueur acide, leur séparation et leur détermination quantitative présentent des difficultés dont on n'a pas encore pu triompher. Il est vrai qu'on pourrait précipiter l'arsenic par le gaz sulfide hydrique, et, en analysant le sulfure d'arsenic qu'on obtiendrait ainsi, calculer la quantité de l'oxygène et de l'arsenic qui existaient dans les deux acides pris ensemble, ce qui permettrait de calculer ensuite combien il appartenait de ces deux corps à l'acide arsenieux, et combien à l'acide arsenique; cependant on ne doit pas perdre de vue qu'un résultat obtenu de cette manière serait fort éloigné de la vérité, parce que le sulfure d'arsenic contient du soufre libre, provenant de la décomposition du sulfide hydrique qui a été tenu en dissolution dans la liqueur, ce qui frappe tout le calcul d'incertitude.

XXXIX. TELLURE.

Détermination du tellure et de l'oxide tellurique. — Quand le tellure existe dans une dissolution à l'état d'oxide tellurique, et qu'on veut le déterminer quantitativement, ce qu'il y a de mieux à faire, c'est de le réduire par l'acide sulfureux. On réunit le tellure réduit sur un filtre pesé, on le sèche soigneusement à une douce chaleur, et, quand il ne perd plus de son poids, on le pèse. Il vaut mieux employer la dissolution du sulfite ammonique que celle de l'acide sulfureux. Si la dissolution du tellure est alcaline, on l'acidifie en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, et l'on y verse assez de cet acide pour que l'oxide qu'on en met redissolve l'oxide qui s'était précipité dans le premier moment. On chauffe la liqueur acide dans un matras, jusqu'à ce qu'elle bouille légèrement, puis on y ajoute peu à peu une petite quantité de la dissolution de sulfite ammonique. Le tellure se sépare alors sous la forme d'une poudre noire. Il faut avoir grand soin que la liqueur contienne toujours de l'acide hydrochlorique libre.

Lorsque la dissolution de l'oxide tellurique contient de l'acide nitrique, le résultat auquel on arrive est incertain, parce qu'il peut arriver que l'acide nitrique non combiné redissolve une petite quantité de tellure réduit. Pour éviter cet inconvénient, avant de verser le sulfite ammonique dans la liqueur, on y ajoute peu à peu de l'acide hydrochlorique, et on la concentre, en la faisant chauffer, jusqu'à ce que l'acide qu'on y a ajouté ait complétement décomposé l'acide nitrique; on reconnaît que la décomposition est achevée, lorsque la liqueur, soumise à l'action de la chaleur, ne répand plus qu'une odeur de gaz chloride hydrique pur, sans le moindre mélange d'odeur de chlore. On étend la dissolution concentrée d'une petite quantité d'eau, et on réduit ensuite le tellure par le moyen du sulfite ammonique.

Lorsqu'on réduit l'oxide tellurique à l'aide de l'acide sulfureux ou du sulfite ammonique, il ne faut jamais négliger, après avoir, par la filtration, séparé la liqueur acide du tellure réduit, de la chauffer encore une fois, afin de se convaincre, en y ajoutant du sulfite ammonique, que le tellure a été complétement précipité. Il arrive très-souvent que cette précipitation n'est pas complète, lorsqu'on n'a pas chauffé long-temps la dissolution de l'oxide tellurique avec le sulfite ammonique. On doit surtout ne pas négliger la précaution dont il vient d'être parlé, lorsque l'acide nitrique n'a point été détruit en totalité dans la dissolution d'oxide tellurique.

Lorsque la dissolution du tellure contient trop d'acide libre, celui-ci fût-il même l'acide hydrochlorique, il vaut mieux en neutraliser la majeure partie par l'ammoniaque, avant d'y ajouter l'acide sulfureux.

Manière de séparer l'oxide tellurique des oxides de chrome, d'urane, de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse, des terres et des alcalis. — On fait passer du gaz sulfide hydrique dans les dissolutions acides étendues de l'oxide tellurique, pour le précipiter à l'état de sulfure de tellure brun noir. Ce moyen peut servir à le séparer des substances qui viennent d'être désignées. On réunit sur un filtre le sulfure de tellure qui s'est précipité. Si l'on a acquis la conviction qu'aucun autre sulfure métallique ne l'a accompagné dans sa précipitation, on pourrait le recueillir sur un filtre pesé, et, après l'avoir fait sécher, déterminer son poids, d'après lequel on calculerait la quantité de l'oxide tellurique. Mais souvent le sulfure de

tellure contient un excès de soufre, ce qui arrive surtout lorsqu'il y avait de l'oxide ferrique dans la dissolution. Il faut alors prendre ce sulfure encore humide, avec le filtre, et le mettre en digestion dans de l'eau régale, le tellure s'oxide, tandis que le soufre se sépare en partie, et, en partie aussi, se transforme en acide sulfurique. On prolonge la digestion jusqu'à ce que le soufre mis en liberté ait acquis une couleur parfaitement jaune; alors on filtre la dissolution, on détruit l'acide nitrique qui s'y trouve en y ajoutant une suffisante quantité d'acide hydrochlorique, et on réduit le tellure par le moyen du sulfite ammonique.

Lorsque du tellure métallique est combiné avec les métaux des oxides qui ne sont pas précipités d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique, on dissout l'alliage dans de l'acide nitrique ou dans de l'eau régale, et, après avoir étendu d'eau la dissolution, on la traite par le gaz sulfide hydrique. Il faut employer de l'acide nitrique fort pour dissoudre la combinaison, parce qu'il pourrait arriver quelquefois, en la traitant par de l'acide nitrique faible, qu'il s'opérât un léger dégagement de gaz telluride hydrique.

Le gaz sulfide hydrique n'est pas le seul réactif auquel on puisse avoir recours pour séparer l'oxide tellurique des oxides métalliques inscrits en tête de ce paragraphe, la séparation s'exécute plus aisément encore à l'aide de l'acide sulfureux ou du sulfite ammonique, lorsqu'il s'agit de liqueurs acides, parce que ces réactifs ne précipitent pas les oxides en question. Quand on a dissous dans de l'acide nitrique ou dans de l'eau régale les combinaisons du tellure métallique avec les métaux de ces oxides, il suffit, avant d'opérer la précipitation du tellure, de veiller à ce que l'acide nitrique soit détruit aussi complètement que possible dans la dissolution par l'acide hydrochlorique. On sépare ensuite le tellure par la filtration, et on précipite les oxides de la liqueur filtrée, en suivant les méthodes qui ont été indiquées précédemment.

Manière de séparer l'oxide tellurique des oxides de mercure, d'argent, de cuivre, de bismuth, de plomb et de cadmium. — On sépare l'oxide tellurique de ces oxides par le moyen du sulfhydrate ammonique. On ajoute un excès de ce réactif à la dissolution, qui doit avoir été préalablement sursaturée avec de l'ammoniaque, et on laisse le tout digérer pendant long-temps à une douce chaleur. Le sulfure de tellure se dissout ainsi, tandis que les sulfures des autres métaux restent sans se dissoudre. Quoique le sulfure de tellure soit très-soluble dans le sulfhydrate ammonique, il est bon de laisser digérer long-temps à une très-douce chaleur, dans un excès de ce sel, les sulfures métalliques qui y sont insolubles.

Quand du tellure métallique est combiné avec les métaux des oxides en question, on dissout la combinaison dans de l'acide nitrique ou dans de l'eau régale, puis on sursature la liqueur avec de l'ammoniaque, et on la traite comme il vient d'être dit. On précipite le sulfure de tellure de sa dissolution dans le sulfhydrate ammonique au moyen d'acide hydrochlorique très étendu ou d'acide acétique, on réunit ce sulfure sur un filtre, on l'oxide en le traitant par l'eau régale, et on réduit le tellure dans la liqueur en suivant la marche qui a été tracée plus haut.

On peut, du reste, employer aussi la même méthode pour séparer de l'oxide tellurique les oxides de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse.

L'oxide tellurique tenu en dissolution avec quelques uns des oxides énumérés en tête de ce paragraphe, peut également en être séparé au moyen de l'acide sulfureux ou du sulfite ammonique, lorsque les oxides ne sont point susceptibles d'être réduits par là, ou ne forment pas, comme il arrive à l'oxide plombique, des combinaisons insolubles avec l'acide sulfurique qui se produit. Il n'y a donc, parmi les oxides en question, que ceux de bismuth et de cadmium dont on puisse séparer ainsi l'acide tellurique.

Il existe une méthode facile de séparer l'oxide tellurique et l'oxide argentique l'un de l'autre, quand ils sont dissous tous deux dans de l'acide nitrique ou dans un autre acide. Elle consiste à recourir à l'acide hydrochlorique, qui, lorsque la dissolution est étendue, précipite complètement l'oxide argentique à l'état de chlorure argentique. Après avoir réuni ce dernier sur un filtre, on réduit l'oxide tellurique dans la liqueur filtrée, en suivant la méthode qui a été décrite précédemment.

Une combinaison métallique d'argent et de tellure qu'on veut soumettre à l'analyse, doit être dissoute dans de l'acide nitrique pur. La dissolution s'opère aisément avec le secours de la chaleur. Lorsqu'elle est complète, on étend d'eau la liqueur, et on se hâte d'en précipiter l'oxide argentique à l'état de chlorure argentique, par le moyen de l'acide hydrochlorique, parce que si on laissait la dissolution nitrique en repos pendant quelque temps, il s'y formerait des cristaux d'une combinaison d'oxide tellurique et d'oxide argentique.

Manière de séparer le tellure métallique d'autres métaux. — Quand le tellure est combiné avec des métaux réguliers, on parvient très-bien à le séparer d'un grand nombre d'entre eux par le moyen du chlore. On prend un poids quelconque de la combinaison qu'il s'agit d'analyser, et on la chauffe dans un appareil semblable à celui qui est représenté Pl. II, fig. 2, en faisant arriver un courant de chlore sur elle. De cette manière il passe à la distillation du chlorure de tellure, tandis que les chlorures des autres métaux, qui ne sont pas volatils, restent. Si le courant de chlore qui passe sur le tellure échauffé est fort, il se produit du chlorure de tellure blanc; mais si le courant est faible, et la chaleur appliquée à la combi-

union un peu forte, on obtient du chlorure de tellure noir, qui passe à la distillation sous la forme de vapeurs violettes. On dirige ce chlorure dans un flacon contenant de l'eau à laquelle on a ajouté de l'acide hydrochlorique. Le chlorure noir se dissout complétement dans cette liqueur, tandis que quand on le traite par l'eau pure, il se sépare de l'oxide tellurique. Mais le chlorure de tellure blanc se dissout dans de l'eau mêlée d'acide hydrochlorique en laissant un résidu de tellure métallique noir, traité par l'eau seule, il donnerait, en se décomposant, un mélange d'oxide tellurique et de tellure métallique.

Quand l'opération est terminée, qu'il ne se dégage plus de chlorure de tellure, et que tout l'appareil est refroidi, on réduit par l'acide sulfureux ou par le sulfite ammonique l'oxide tellurique dissous dans le liquide du flacon. Si auparavant du tellure métallique s'était séparé dans cette liqueur, il ne serait pas nécessaire de l'enlever par la filtration avant de réduire l'oxide tellurique dissous. Quant aux métaux des chlorures métalliques non volatils, on les analyse d'après les méthodes qui ont été décrites précédemment.

Cette méthode peut être employée pour séparer le tellure non-seulement de la plupart des métaux qui ont été nommés jusqu'ici, mais encore de l'or, avec lequel on le rencontre combiné dans la nature.

Manière de séparer le tellure de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain. — On ne sait pas encore bien comment on pourrait s'y prendre pour séparer quantitativement le tellure de ces métaux. L'arsenic, soit lorsqu'il est combiné à l'état de régule avec du tellure, soit lorsque du sulfure d'arsenic est combiné avec du sulfure de tellure, peut être séparé, d'après *Berzélius* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. VIII, S. 413), par la simple distillation : il reste alors du tellure métallique, parce que le sulfure de tellure lui-même perd son soufre à la chaleur ; cependant il peut aisément arriver qu'un peu de tellure se volatilise avec l'arsenic. On n'a point encore examiné s'il était possible, à l'aide de l'acide sulfureux ou du sulfite ammonique, d'isoler l'oxide tellurique des oxides de ces métaux, dans des dissolutions contenant un excès d'acide hydrochlorique.

XL. SÉLÉNIUM.

Détermination du sélénium et de l'acide sélénieux. — Quand du sélénium existe à l'état d'acide sélénieux dans une dissolution, la meilleure manière de le déterminer consiste à se servir de l'acide sulfureux employé comme dans le cas où il s'agit du tellure. Après avoir acidifié la liqueur qui contient l'acide sélénieux, en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, on y verse une dissolution de sulfite ammonique. Le sélénium se réduit par là sur-le-champ dans la plupart des cas, et se sépare sous la forme d'une poudre d'un rouge de cinabre, qui reste pendant très-long-temps en suspension dans la liqueur, mais, quand on chauffe cette dernière jusqu'à l'ébullition, le sélénium réduit se resserre en un très-petit volume, et se colore en noir. Si alors l'addition d'une nouvelle quantité de sulfite ammonique ne produit plus de coloration en rouge, on réunit le sélénium réduit sur un filtre pesé, et on le lave, puis on le fait sécher avec une extrême circonspection, et quand son poids ne diminue plus, on en détermine la quantité.

Il arrive souvent néanmoins que l'acide sulfureux opère plus lentement la réduction du sélénium. Dans tous les cas, ce qu'il y a de mieux à faire, c'est, après que le métal s'est séparé, d'agir exactement comme on fait quand on réduit l'oxide tellurique par l'acide sulfureux, c'est-à-dire d'ajouter à la liqueur une nouvelle quantité de sulfite ammonique, de laisser le mélange en repos pendant quelque temps, et de le chauffer ensuite une seconde fois jusqu'à l'ébullition ; s'il ne se précipite plus de sélénium, on peut être certain que ce corps avait déjà été réduit en totalité la première fois.

Lorsqu'une dissolution dans laquelle on doit déterminer l'acide sélénieux, contient en même temps de l'acide nitrique, il faut, avant d'ajouter le sulfite ammonique, décomposer complétement celui-ci par l'acide hydrochlorique. Pour y parvenir, on chauffe la liqueur sur un bain de sable, puis on y ajoute peu à peu de l'acide hydrochlorique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore. Ensuite, on précipite le sélénium par le sulfite ammonique.

Détermination de l'acide sélénique. — Quand le sélénium existe à l'état d'acide sélénique dans une liqueur, on ne peut pas, d'après *Mitscherlich* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. IX, S. 630), le réduire par l'acide sulfureux. Il faut alors faire bouillir la dissolution avec de l'acide hydrochlorique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore. L'acide hydrochlorique réduit l'acide sélénique en acide sélénieux, qu'on peut, à son tour, réduire ensuite par l'acide sulfureux, ou par le sulfite ammonique, dont on ajoute peu à peu la dissolution à la liqueur acide.

Cependant, comme on parvient difficilement, avec l'acide hydrochlorique, à réduire les dernières traces d'acide sélénique en acide sélénieux, il vaut mieux précipiter le premier de ces deux acides, à l'état de séléniate barytique, par le moyen d'une dissolution de nitrate barytique. Le séléniate ainsi produit est aussi insoluble dans les acides libres étendus que le sulfate barytique. C'est pourquoi il convient, quand la liqueur tient un séléniate en dissolution, de l'acidifier en y ajoutant un peu d'acide nitrique, et d'y verser ensuite une dissolution de nitrate barytique. Le séléniate barytique qu'on obtient est rougi au feu, comme le sul-

lénite barytique, après la calcination, on le pèse, et, d'après son poids, on calcule la quantité de l'acide sélénique. Cependant il faut, dans ce cas, avoir acquis la conviction que la totalité du sélénium est à l'état d'acide sélénique dans la liqueur, car, comme le sélénite barytique est soluble dans l'acide nitrique libre, ce sel resterait en dissolution.

Manière de séparer l'acide sélénieux et l'acide sélénique des oxides de chrome, d'urane, de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse, des terres et des alcalis. — L'acide sélénieux étant précipité par le gaz sulfide hydrique de dissolutions acides à l'état de sulfide sélénieux, qui a une couleur jaune, ce réactif est un moyen qu'on peut employer pour séparer aisément le sélénium des oxides en question, lorsqu'il existe à l'état d'acide sélénieux dans une liqueur. Le sulfide sélénieux qu'on obtient est retiré tout humide encore du filtre, on verse dessus de l'eau régale, et on l'y laisse digérer jusqu'à ce que le sélénium soit complètement dissous et qu'il reste tout au plus un faible résidu de soufre. Cependant il vaut mieux opérer une dissolution complète au moyen de l'acide nitrique fumant, parce qu'il pourrait arriver que le soufre non dissous retînt encore du sélénium. On fait ensuite digérer la dissolution avec de l'acide hydrochlorique, jusqu'à ce que l'acide nitrique soit totalement détruit, puis on l'étend d'une petite quantité d'eau, et on en précipite le sélénium par le sulfite ammonique. Néanmoins, comme les substances désignées en tête du paragraphe ne sont point réduites par l'acide sulfureux, il est souvent préférable de commencer par précipiter le sélénium de la dissolution acide, en versant du sulfite ammonique dans celle-ci, et, après avoir recueilli le métal sur un filtre, de déterminer les autres substances dans la liqueur filtrée.

Lorsque les métaux des oxides en question sont combinés à l'état régulin avec du sélénium, on dissout à chaud la combinaison dans de l'acide nitrique ou dans de l'eau régale. Il est vrai que, par cette méthode, les métaux s'oxident avant le sélénium, mais, en prolongeant la digestion, celui-ci se dissout également d'une manière complète. Avant d'ajouter ensuite du sulfite ammonique à la dissolution, il faut détruire l'acide nitrique par l'acide hydrochlorique.

Lorsque, au contraire, au lieu d'acide sélénieux, c'est de l'acide sélénique qui se trouve combiné avec des alcalis, des terres, ou les oxides métalliques dont il s'agit, la séparation du sélénium ne peut être obtenue ni par l'acide sulfureux, ni par le gaz sulfide hydrique, parce que ces deux réactifs sont sans action sur l'acide sélénique. Il faut alors, ou faire bouillir la dissolution avec de l'acide hydrochlorique jusqu'à ce que l'acide sélénique soit converti en acide sélénieux, ou bien, ce qui vaut mieux, on y verse du nitrate barytique pour en précipiter immédiatement l'acide sélénique à l'état de séléniate barytique, d'après le poids duquel on détermine la quantité de l'acide.

Si la combinaison d'acide sélénique dont on doit faire l'analyse est insoluble dans l'eau et les acides, comme il arrive, par exemple, au séléniate barytique, il faut la faire bouillir avec de l'acide hydrochlorique, pour convertir l'acide sélénique en acide sélénieux. Les séléniates insolubles dans l'eau étant solubles dans les acides, la réduction est complète quand la combinaison se trouve dissoute dans l'acide hydrochlorique.

Cependant, lorsque la matière à analyser est insoluble dans les acides, la réduction de l'acide sélénique en acide sélénieux exige souvent un temps excessivement long. Voilà pourquoi la méthode suivante est préférable dans beaucoup de cas: on mêle une quantité pesée de la combinaison insoluble avec quatre fois son poids de carbonate potassique ou sodique, et on fait fondre le mélange dans un creuset de platine. La masse fondue est traitée par l'eau qui dissout du séléniate de potasse ou de soude avec l'excès du carbonate employé, et laisse la terre à l'état de carbonate insoluble.

Manière de séparer l'acide sélénieux et l'acide sélénique des oxides de mercure, d'argent, de cuivre, de bismuth, de plomb et de cadmium. — On sépare l'acide sélénieux de ces oxides au moyen du sulfhydrate ammonique. Si la combinaison est insoluble, on cherche à la dissoudre dans un acide. On sursature ensuite la liqueur avec de l'ammoniaque, et on y verse du sulfhydrate ammonique: ce réactif dissout le sulfide sélénieux, tandis que les sulfures des autres métaux se précipitent. Cette manière de séparer le sélénium de la plupart des métaux qui viennent d'être nommés, mérite la préférence sur celle qui consiste à employer l'acide sulfureux, parce que les oxides de plusieurs de ces métaux sont réduits par l'acide sulfureux. Lorsqu'une dissolution nitrique contient de l'acide sélénieux et de l'oxide plombique, on ne doit avoir recours qu'au seul sulfhydrate ammonique pour détruire la combinaison, car si on précipitait l'oxide plombique par du carbonate ammoniacal, le précipité, dans le cas même où l'on aurait mis un grand excès de ce dernier, contiendrait encore de l'acide sélénieux. Lors même qu'on se sert d'acide sulfurique pour précipiter l'oxide plombique de la dissolution, il faut, si l'on veut obtenir la totalité du sulfate plombique, évaporer la dissolution jusqu'à siccité, et chauffer la masse sèche jusqu'à ce qu'on en ait complètement éloigné tout l'acide libre, tant l'acide sélénieux que l'acide sulfurique qui a pu être mis en excès. C'est pourquoi, en procédant de cette manière à l'analyse, on ne peut point déterminer la quantité du sélénium.

Dans les analyses au moyen du sulfhydrate ammonique, on procède de la même manière que quand il s'agit de séparer les oxides de l'antimoine et de l'arsenic des oxides métalliques al-

qualés en tête du paragraphe ; on trouvera la description de la marche à suivre p. 313 et p. 328. Quoique le sulfide sélénieux se dissolve aisément dans le sulfhydrate ammonique, il est bon cependant d'en ajouter un excès à la dissolution sursaturée d'ammoniaque, et d'y laisser les métaux digérer pendant long-temps à la chaleur. On réunit ensuite sur un filtre les sulfures métalliques qui ne se sont pas dissous, et on les lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté du sulfhydrate ammonique, puis on détermine la quantité des métaux qui y sont contenus, d'après les méthodes qui ont déjà été indiquées précédemment. On acidifie la dissolution dans le sulfhydrate ammonique avec de l'acide hydrochlorique étendu, ou avec de l'acide acétique, ce qui précipite du sulfide sélénieux, lorsque la liqueur contenait de l'acide sélénieux. On réunit ensuite le sulfide sélénieux sur un filtre, et on l'oxide, encore humide, par l'eau régale, après quoi on ajoute du sulfite ammonique à la liqueur, pour réduire le sélénium, comme il a été dit plus haut.

Si c'est du mercure qu'on sépare ainsi du sélénium, il est nécessaire d'attendre le refroidissement complet pour filtrer la dissolution de sulfide sélénieux, et le débarrasser ainsi du sulfure de mercure.

Au reste, on peut également employer cette méthode pour séparer le manganèse, le fer, le zinc et le cobalt du sélénium.

Cependant si la dissolution contient, non de l'acide sélénieux, mais de l'acide sélénique combiné avec les oxides métalliques dont il s'agit ici, après avoir précipité ces derniers par le sulfhydrate ammonique, et avoir séparé par la filtration les sulfures métalliques insolubles qui se sont produits, on ne peut pas précipiter de sulfide sélénieux en versant un acide étendu dans la liqueur, parce que l'acide sélénique n'est point converti en sulfide sélénieux par le sulfhydrate ammonique. Mais, la dissolution étant acide, on en précipite l'acide sélénique par le nitrate barytique, ainsi qu'il a été dit précédemment, et on le détermine comme séléniate barytique, ce qui fait qu'il n'est point nécessaire de séparer les bases de l'acide sélénique par le moyen du sulfhydrate ammonique. Si la combinaison de l'acide sélénique avec les oxides métalliques en question, qui ne peuvent être précipités de dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, est soluble dans l'eau, après les y avoir dissous, on précipite l'acide sélénique de la liqueur par une dissolution de nitrate barytique. Mais on peut aussi avoir recours au gaz sulfide hydrique, au moyen duquel on précipite les oxides à l'état de sulfures métalliques, puisque l'acide sélénique n'est point converti en sulfide sélénieux par ce gaz, l'acide sélénique reste ensuite dissous, et on le détermine dans la liqueur qui a été séparée des sulfures métalliques par la filtration. Cependant, lorsqu'on emploie cette méthode, il ne faut point ajouter d'acide hydrochlorique à la dissolution, attendu qu'un peu d'acide sélénique pourrait être converti en acide sélénieux, qui donnerait naissance à du sulfide sélénieux quand on viendrait ensuite à faire passer du gaz sulfide hydrique à travers la liqueur.

Cette méthode peut surtout être mise en usage pour l'analyse de séléniates qui sont insolubles dans l'eau, et dont les bases sont converties en sulfures métalliques par le gaz sulfide hydrique, cas dans lequel se trouve par exemple le séléniate plombique. On met la combinaison pulvérisée dans un verre, avec de l'eau, et l'on fait traverser celle-ci par un courant de gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce qu'elle n'en absorbe plus ; on sépare le sulfure de plomb par la filtration, et l'acide sélénique se trouve dans la liqueur.

Manière de séparer le sélénium des métaux. — Les combinaisons du sélénium avec des métaux sont dissoutes dans de l'acide nitrique ou dans de l'eau régale ; le métal se convertit par là en oxide, et le sélénium en acide sélénieux. Il ne se produit pas d'acide sélénique. On a recours aux méthodes précédemment décrites, pour séparer l'acide sélénieux des oxides métalliques, dans la dissolution.

On peut très-bien encore séparer le sélénium des métaux en faisant passer du chlore gazeux sur la combinaison, et séparant ensuite par la distillation le chlorure de sélénium, qui est volatil, des autres chlorures métalliques, qui ne le sont pas. On réussit bien mieux et beaucoup plus rapidement à décomposer par le chlore les séléniures que les antimoniures et les arséniures métalliques, ce qui fait que l'emploi de cette méthode est fort à conseiller dans les analyses de séléniures métalliques. On se sert pour cela d'un appareil semblable à celui qui est représenté Pl. II, fig. 2. Il est bon que le tube de verre soudé avec la boule *e*, et courbé à angle droit, n'ait pas un trop petit diamètre. On prend un poids quelconque du séléniure, on introduit cette masse dans la boule de verre *e*, on monte l'appareil, et, quand il est totalement rempli de gaz chlore, on chauffe la boule à l'aide de la plus petite flamme qu'on puisse produire avec une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air ; aussitôt que le chlorure de sélénium commence à se produire, il se volatilise sur le champ. D'abord on voit paraître un liquide oléagineux et jaune orangé, qui est du chloride sélénieux, et qui coule par le tube dans le flacon *h*, au tiers plein d'eau. Là, ce chlorure subit une décomposition ayant pour résultat de mettre en évidence du sélénium, qui se redissout bien ensuite, en grande partie, dans la liqueur, par l'effet du courant de chlore auquel elle livre passage, mais dont cependant une faible quantité reste souvent au fond du vase sous la forme de petits globules. Plus tard il ne se forme que du chloride sélénique, qui se condense dans le tube courbé à angle droit, et qui pourrait l'obstruer s'il était trop étroit ; de là vient qu'il est nécessaire de présenter fréquemment la flamme d'une petite lampe

à esprit-de-vin à ce tube, afin de chasser vers le flacon le chlorure qui s'y est déposé.

La plupart des séléniures métalliques sont également décomposés par le gaz chlore, qu'une demi-heure déjà après que l'appareil entier est plein de ce dernier, tout le sélénium se trouve complétement converti en chlorure lorsqu'on opère sur une quantité de combinaison qui s'élève à quelques grammes. L'opération est terminée quand, au moyen de la flamme d'une petite lampe à esprit-de-vin, on a chassé autant que possible le chloride sélénique de la boule, et qu'on voit qu'il ne s'en forme plus de nouveau. On laisse alors la boule refroidir peu à peu : après le refroidissement, on coupe avec une bonne lime la portion du tube dans laquelle se trouve encore du chloride sélénique, et l'on fait tomber celui-ci dans le flacon A, qu'ensuite on bouche promptement.

Les chlorures métalliques restés dans la boule sont analysés ensuite d'après les méthodes que j'ai déjà indiquées précédemment. Lorsqu'il n'y avait que du plomb combiné avec le sélénium, il est bon de commencer par peser la boule de verre avec le chlorure plombique, et ensuite de la peser seule, ce qui fait connaître le poids de ce dernier. Mais, en présence du cuivre, il est inutile de déterminer le poids des chlorures métalliques. Si la combinaison contenait du fer, une partie du chlorure ferrique se trouve avec les chlorures non volatils, tandis que l'autre s'est volatilisée avec le chloride sélénique.

On fait chauffer le liquide du flacon A jusqu'à ce que le chlore libre se soit volatilisé, ensuite on y ajoute de l'acide hydrochlorique, et on précipite le sélénium par le sulfite ammonique. Cependant, quelque facile qu'il soit de précipiter complétement le sélénium d'une dissolution d'oxide sélénieux au moyen de l'acide sulfureux, la précipitation s'effectue avec peine quand un courant de gaz a traversé long-temps une dissolution aqueuse de chloride sélénique. La dissolution d'acide sélénieux prend une teinte rouge de cinabre quelques instans après qu'on y a ajouté l'acide sulfureux, mais souvent ce dernier n'y fait pas naître sur-le-champ le moindre précipité, ce qui prouve qu'il a dû se produire de l'acide sélénique. Il faut une longue ébullition avec de l'acide hydrochlorique pour que le sulfite ammonique précipite complétement le sélénium. On est obligé de conserver long-temps encore la liqueur séparée par la filtration du sélénium réduit, de la faire bouillir une seconde fois avec de l'acide hydrochlorique, et d'y ajouter ensuite du sulfite ammonique, pour voir si la totalité du sélénium a été réduite. Lorsque le séléniure contient du fer, on détermine, dans la liqueur séparée du sélénium par la filtration, la quantité de ce métal qui, pendant l'analyse, a distillé avec le chloride sélénique.

Il y a surtout de l'avantage à employer cette méthode analytique quand le séléniure contient du plomb. Seulement il est nécessaire, dans ce cas, de ne chauffer la combinaison qu'avec beaucoup de ménagement, tandis qu'on la traite par le chlore, parce qu'autrement un peu de chlorure plombique pourrait se volatiliser avec le chlorure de sélénium.

Manière de séparer le sélénium du tellure, de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain. — Pour séparer le sélénium de ces métaux, qui sont bien susceptibles d'être précipités de leurs dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, mais dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate ammonique et les chlorures volatils comme celui de sélénium, on pourrait convertir le sélénium en acide sélénique, sur lequel le gaz sulfide hydrique n'exerce aucune action. Dans sa dissertation inaugurale (*de Tellurio*, p. 12), *Magnus* propose le procédé suivant pour séparer le sélénium du tellure et de l'arsenic : On fond la combinaison avec du nitrate potassique, dans un petit creuset de porcelaine, sur une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air ; de là résultent une combinaison d'oxide tellurique et de potasse, de l'arseniate potassique et du séléniate potassique. Après avoir dissous la masse fondue dans de l'eau, on pourrait acidifier la dissolution en y ajoutant un acide, en ayant soin néanmoins de ne pas prendre l'acide hydrochlorique, et ensuite précipiter le tellure et l'arsenic par le gaz sulfide hydrique.

Détermination des quantités de l'acide sélénieux et de l'acide sélénique, quand ils existent tous deux ensemble. — Il est facile de déterminer la quantité de l'acide sélénique et celle de l'acide sélénieux, quand ils se trouvent contenus tous deux ensemble dans une dissolution. On détermine d'abord celle de l'acide sélénieux par le moyen du gaz sulfide hydrique ou de l'acide sulfureux, puis on détermine l'acide sélénique comme séléniate barytique, ou bien après l'avoir réduit en acide sélénieux par l'acide hydrochlorique.

XLII. SOUFRE.

Détermination du soufre. — La détermination quantitative du soufre peut être faite avec une grande exactitude, en convertissant ce corps en acide sulfurique, que l'on précipite par un sel barytique, et d'après le poids du sulfate barytique qu'on obtient, on calcule la quantité du soufre. Pour arriver à ce but, on fait ordinairement digérer la combinaison du soufre dans de l'acide nitrique ou dans de l'eau régale, il s'oxide et se dissout dans l'acide. C'est toujours en acide sulfurique, et jamais en un degré moins élevé d'oxidation, que le soufre est converti par l'acide en excès qu'on fait agir sur lui ; cependant il faut beaucoup d'acide, et une très-longue digestion à chaud, pour que sa transformation soit complète. Dans presque tous les cas, le métal combiné avec le soufre s'oxide bien avant lui : ordinairement l'oxide produit est déjà dissous en totalité, que la plus grande partie du soufre ne l'est point encore : on le trouve, après

une longue digestion à chaud, sous la forme de grumeaux jaunes agglutinés, et au bout d'un laps de temps plus court, sous celle d'une poudre jaune, au fond du vase. Comme l'oxidation complète du soufre exigerait trop de temps, on étend d'eau la dissolution, après que ce corps s'en est séparé avec la couleur jaune qui le caractérise, et on le réunit sur un filtre exactement pesé; on le lave bien, et on le dessèche à une chaleur aussi douce que possible, jusqu'à ce qu'il ne diminue plus de poids. Quant à la liqueur qui a été séparée par la filtration, on précipite l'acide sulfurique qui s'est produit en y versant une dissolution de chlorure barytique, et d'après le poids du sulfate barytique, on calcule la quantité de soufre qu'il contient. La somme des deux quantités de soufre réunies indique combien il existait de ce corps dans la substance qu'on a analysée.

Lorsqu'on oxide par de l'acide nitrique fumant une substance dans la composition de laquelle il entre du soufre, l'action est beaucoup plus violente que si l'on s'était servi d'un acide plus faible ou d'eau régale. Quand on pulvérise la combinaison de soufre, et qu'ensuite on la traite par un excès suffisant d'acide nitrique fumant, il ne s'en sépare ordinairement pas de soufre, mais la totalité de celui-ci est convertie en acide sulfurique. Cependant on ne se sert pas toujours de l'acide nitrique fumant, parce que son emploi exige beaucoup de circonspection. Afin de prévenir alors qu'un peu de la combinaison se perde par l'effet de la projection, le mieux est de mettre cette substance dans un matras, et de verser dessus l'acide fumant par petites portions, à la faveur d'un entonnoir, en a soin de n'en mettre une nouvelle quantité que quand la réaction violente qu'il excite chaque fois est apaisée. On ajoute ensuite beaucoup d'eau à la masse oxidée, et si tout le soufre s'est dissous, on précipite l'acide sulfurique qui s'est formé par une dissolution de chlorure barytique.

Une autre manière plus sûre de procéder, pour oxider la combinaison de soufre qu'on veut analyser, consiste à réduire cette substance en poudre, à la peser dans un petit tube de verre d'un assez grand diamètre et effilé à l'une de ses extrémités, à l'introduire dans un flacon qui contienne une quantité convenable d'acide nitrique fumant, et à fermer sur-le-champ ce flacon avec un bouchon de verre qui s'y adapte bien. Le flacon doit avoir une assez grande capacité, sans quoi la vive action de l'acide sur la combinaison pourrait le briser ou en faire sauter le bouchon. Quand la réaction a cessé, on chauffe le flacon, après l'avoir débouché.

Le sulfate barytique qu'on obtient dans ces opérations est plus difficile à laver qu'il n'a coutume de l'être, parce qu'en présence de l'acide nitrique et d'un excès de réactif barytique, il s'est précipité en même temps que lui un peu de nitrate barytique, dont on ne peut le débarrasser que par le lavage avec de l'eau chaude. Il arrive quelquefois, en lavant ce sulfate barytique, qu'après que la liqueur acide a passé claire au travers du filtre, l'eau de lavage le traverse laiteuse. Dans beaucoup de cas, on évite cet effet en se servant au commencement d'eau chaude à laquelle ont été ajoutées quelques gouttes d'acide hydrochlorique. Cependant il faut toujours avoir soin, après la filtration du liquide acide clair, de recevoir l'eau de lavage dans un autre vase, afin de n'être pas obligé, si elle passe trouble, de refiltrer une grande quantité de liqueur. Très-souvent l'eau de lavage trouble ne s'éclaircit qu'après plusieurs filtrations successives, de petites quantités de sulfate barytique, qu'elle tenait en suspension, ne se déposant qu'au bout de quelque temps.

Le reste de l'analyse, dans les cas où il s'agit de combinaisons ordinaires de soufre, est fort simple. Il n'y a plus qu'à déterminer, dans la liqueur filtrée, les autres oxides dissous par l'acide nitrique ou par l'eau régale. Mais comme la baryte en excès, qu'on a employée pour précipiter l'acide sulfurique, serait capable d'induire en erreur, le mieux est de commencer par en débarrasser la liqueur. C'est pourquoi on ajoute de l'acide sulfurique à cette dernière; il faut cependant éviter d'en mettre un grand excès, on réunit ensuite sur un filtre le sulfate barytique qui s'est produit, et on le jette après l'avoir lavé. Le lavage de ce sulfate s'exécute aisément, parce qu'il ne peut point être mêlé avec du nitrate barytique. Ces préliminaires terminés, on précipite les oxides contenus dans la combinaison.

Manière de séparer le soufre du cuivre, du cadmium, du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse. — La plupart des combinaisons du soufre avec des métaux peuvent être analysées d'après la méthode dont on vient de lire la description. Celles de ce corps avec le cuivre, le cadmium, le nickel, le cobalt, le zinc, le fer et le manganèse, sont toutes traitées, comme il a été dit. Cependant il en est plusieurs, notamment les combinaisons du soufre avec le manganèse, et aussi quelques-unes de celles avec le fer, qui ne peuvent être mises en contact qu'avec de l'acide nitrique un peu fort, et autant que possible chaud, ou avec de l'eau régale forte et chaude. Si l'on employait un acide très-faible, il pourrait aisément s'opérer à froid un faible dégagement de gaz sulfide hydrique, ce qui entraînerait une perte de soufre. Il vaut mieux aussi employer ces combinaisons en poudre qu'en morceaux, parce que ceux-ci ne s'oxident d'abord qu'à la surface, et qu'ils se couvrent ainsi d'une croûte de soufre qui met souvent le reste à l'abri de l'action de l'acide.

Le soufre qui se sépare dans ces analyses, a ordinairement une couleur grise pendant les premiers momens. Il ne faut jamais le réunir sur un filtre avant que sa teinte soit devenue d'un jaune pur, par l'effet d'une digestion prolongée. Dans le cas où le soufre séparé lors de l'oxida-

tion d'un sulfure métallique par l'acide nitrique ou l'eau régale, forme une masse cohérente et jaune, il n'est pas nécessaire de le réunir sur un filtre pesé, on n'a qu'à décanter le liquide de dessus le soufre et à laver celui-ci à grande eau. Lorsqu'on en a déterminé le poids, après l'avoir fait complétement sécher sur un filtre pesé, il faut le brûler, pour voir s'il était parfaitement pur. A cette fin, on en détache du filtre tout ce qu'il est possible d'enlever, et on le chauffe dans un petit creuset de platine taré, ce qui le volatilise et le brûle. Si l'on obtient un résidu fixe, on en détermine le poids; il consiste ordinairement en oxide du métal avec lequel le soufre était combiné. Cet oxide était naturellement contenu à l'état de sulfure métallique dans le soufre mis en liberté, mais, par l'effet de la calcination à l'air libre, le sulfure s'est converti en sous-sulfate, qui, étant en très-petite quantité, a perdu presque toujours la totalité de son acide sulfurique, sous l'influence d'une chaleur fort élevée. D'après le poids de l'oxide restant, on calcule la quantité de métal qui s'y trouve contenue, et on la déduit de celle du soufre, ce qui fait connaître la véritable quantité de ce dernier dans la combinaison. On dissout ensuite l'oxide dans de l'acide hydrochlorique, opération dans laquelle il reste souvent un peu de gangue, ou aussi d'acide silicique, qu'on sépare par la filtration, et dont on détermine le poids. Ce cas a lieu surtout pour les sulfures naturels, mais il n'est pas rare non plus à l'égard de ceux qui sont un produit de l'art. La dissolution de la petite quantité d'oxide est mêlée avec une dissolution d'un sel barytique, pour voir s'il ne serait pas resté encore un peu d'acide sulfurique dans le résidu rouge. S'il se produit par-là du sulfate barytique, on détermine la quantité d'acide sulfurique qu'il contient, et on la déduit de celle qu'on a trouvée d'oxide; ensuite on détermine le soufre existant dans cette petite quantité d'acide sulfurique, et on l'ajoute à la quantité de soufre précédemment obtenue. Je répète cependant qu'on ne trouve ordinairement pas d'acide sulfurique dans les oxides calcinés, lorsque leur quantité est très-faible et qu'on les a exposés à une forte chaleur rouge. Si la quantité de l'oxide restant est plus considérable, si elle dépasse un à deux centigrammes, pour quelques grammes de sulfure mis en expérience, on peut être certain que le soufre qu'on a pesé, après l'avoir mis en évidence, n'était pas d'un jaune pur.

D'autres combinaisons du soufre exigent qu'on suive une marche différente dans l'analyse.

Manière de séparer le soufre du plomb. — Après avoir pulvérisé la combinaison de soufre et de plomb, on la convertit en sulfate plombique, par l'acide nitrique fumant, et on traite ce sel ainsi qu'il a été dit p. 278. Cependant lorsqu'on veut connaître exactement la quantité du soufre dans une combinaison de ce corps avec du plomb, il vaut mieux traiter la substance par le gaz chlore, en suivant la marche qui sera tracée plus loin.

Manière de séparer le soufre du bismuth. — On décompose la combinaison du soufre et du bismuth par l'acide nitrique pur seulement, et non par l'eau régale. Le soufre doit être d'abord lavé avec de l'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'acide nitrique, jusqu'à ce qu'on en ait enlevé tout l'oxide bismuthique. On verse ensuite du carbonate ammoniacal dans la liqueur filtrée, pour précipiter l'oxide bismuthique, puis, après avoir filtré la dissolution et l'avoir acidifiée avec circonspection en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, on en précipite l'acide sulfurique par le moyen d'une dissolution de chlorure barytique.

Manière de séparer le soufre de l'argent. — Les combinaisons du soufre avec l'argent ne sont également décomposées que par l'acide nitrique pur. On sépare par la filtration la liqueur du soufre qui a été mis en liberté, on en précipite l'oxide argentique par l'acide hydrochlorique, et, après l'avoir filtrée de nouveau pour obtenir le chlorure argentique à part, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure barytique.

Manière de séparer le soufre du mercure. — Les combinaisons du soufre avec le mercure ne peuvent être traitées que par l'eau régale, car l'acide nitrique seul ne les attaque point. Très-souvent alors la totalité du soufre s'oxide. On précipite d'abord l'acide sulfurique par le chlorure barytique, et c'est seulement après qu'on détermine la quantité du mercure, ce qui, dans ce cas, offre des difficultés, à cause de la présence de l'acide nitrique. Le mieux est de précipiter le mercure par un courant de gaz sulfide hydrique, méthode dont il a déjà été parlé p. 285.

Manière de séparer le soufre de l'or et du platine. — On chasse le soufre de ses combinaisons avec l'or et le platine, en faisant rougir ces dernières; les métaux restent à l'état de pureté, et on en détermine la quantité. Celle du soufre se déduit ensuite de la perte.

Manière de séparer le soufre de l'étain. — On oxide les combinaisons du soufre avec l'étain par le moyen de l'eau régale; il est mieux cependant de les décomposer par le gaz chlore, en suivant la marche qui sera tracée plus loin.

Manière de séparer le soufre du titane. — On fait rougir fortement à l'air la combinaison du soufre avec le titane, pour la convertir en acide titanique, d'après le poids duquel on détermine la composition de cette substance, si toutefois elle est absolument pure. Lorsque, au contraire, on veut trouver immédiatement la quantité de soufre qu'elle contient, le mieux est de l'oxider par l'acide nitrique fumant, de manière à convertir tout le soufre en acide sulfurique, on ajoute ensuite de l'eau, et on en précipite l'acide titanique par l'ammoniaque, après l'avoir

séparé par la filtration, on acidifie la liqueur en y versant de l'acide hydrochlorique, et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure barytique. On peut aussi décomposer la combinaison par le gaz chlore, d'après la méthode qui sera décrite plus bas.

Manière de séparer le soufre de l'antimoine, de l'arsenic, du tellure et du sélénium. — Les combinaisons du soufre avec ces quatre métaux et avec quelques autres encore, sont analysées d'après les méthodes dont il a déjà été parlé précédemment, dans les chapitres consacrés à ces métaux.

Manière de séparer le soufre des métaux des alcalis et des terres. — Les combinaisons du soufre avec les métaux des alcalis et des terres alcalines sont difficiles à analyser, parce qu'il s'en dégage du gaz sulfide hydrique, même quand on les traite par les acides qui jouissent au plus haut degré de la faculté oxidante. On ne réussit pas toujours à les oxider par l'acide nitrique fumant, de manière à ce qu'il n'y ait point de perte, car il arrive souvent à cet acide même d'en dégager des traces de gaz sulfide hydrique. La meilleure manière d'obtenir la dissolution et de l'opérer sans perte, consiste à peser le sulfure alcalin dans un petit verre, et à le mettre en contact avec de l'acide nitrique fumant dans un grand flacon, qu'on ferme le plus rapidement possible avec un bouchon de verre bien ajusté, ainsi qu'il a déjà été dit précédemment, p. 335.

Lorsque ces combinaisons sont contenues dans des dissolutions, on les analyse en les décomposant par un acide, l'oxide du métal alcalin qui résulte de là, se combine alors avec l'acide qu'on a employé, et l'on peut ensuite en déterminer la quantité d'après des méthodes dont il a été question précédemment. De cette manière, on trouve la quantité du soufre par la perte. Lorsqu'on veut l'établir d'une manière directe, on a généralement coutume de déterminer le volume du gaz sulfide hydrique qui se dégage pendant la décomposition par un acide. Cependant il est mieux de faire passer le gaz sulfide hydrique à travers une dissolution métallique, et de déterminer la quantité de soufre contenue dans le sulfure métallique qui a été produit.

La méthode qu'on emploie pour cela est la suivante. On met dans une bouteille *a* (Pl. II, fig. 4) la dissolution du sulfure métallique pesé, ou la combinaison sèche du soufre avec le métal d'un alcali ou d'une terre alcaline, quand on ne veut pas la décomposer par l'acide nitrique fumant. On ferme hermétiquement cette bouteille avec un bouchon, à travers lequel passent et le col d'un entonnoir *b*, qui descend presque jusqu'au fond de la bouteille, et un tube de dégagement. Ce tube est uni, par un anneau de caoutchouc, avec un autre tube de verre *c*, qui traverse un bouchon fermant bien exactement un flacon *d*, dans le liquide duquel il plonge d'un pouce. Du même bouchon part un autre tube *r*. Le flacon *d* est aux deux tiers rempli d'une dissolution métallique. Le tube *r* se trouve à environ un demi pouce au-dessus de la surface du liquide, et en dehors du flacon il est courbé à angle droit. Quatre flacons *d*, *e*, *f* et *g*, sont unis ensemble de cette manière, le dernier seulement *g* est libre et non bouché hermétiquement. On peut choisir pour la liqueur métallique dont on remplit les flacons jusqu'aux deux tiers, une dissolution d'acétate plombique. D'après le poids du sulfure de plomb qu'on obtient et qu'on pèse après l'avoir fait sécher, on calcule la quantité de gaz sulfide hydrique qui s'est décomposée. Il est mieux, cependant, d'emplir les flacons d'une dissolution de chlorure cuivrique. On met dans les trois premiers, *d*, *e* et *f*, une dissolution neutre de ce sel, et dans le quatrième *g* une dissolution du même sel, qu'on a rendue alcaline en y ajoutant de l'ammoniaque, et qui absorbe le gaz sulfide hydrique bien mieux et beaucoup plus promptement que ne le fait une simple dissolution de chlorure cuivrique.

Si l'on a employé non la dissolution du sulfure métallique, mais ce sulfure lui-même, sous forme solide, on emplit la bouteille *a* d'eau bouillie, jusque fort au dessous du niveau où jusqu'à laquelle descend le col de l'entonnoir *b*; ensuite on verse avec circonspection, par l'entonnoir, l'acide qui doit opérer la décomposition, en ayant soin de ne l'introduire que par petites portions. Ordinairement, on choisit pour cela de l'acide nitrique étendu, ou de l'acide hydrochlorique. Du gaz sulfide hydrique se dégage alors; il est absorbé par la dissolution contenue dans les flacons, et de là résulte du sulfure de cuivre, qui se sépare. Il faut veiller à ce que le gaz ne se dégage qu'avec beaucoup de lenteur, parce que, si le courant était trop rapide, il pourrait arriver qu'une petite quantité échappât à l'absorption. On obtient cette lenteur du dégagement du gaz, en n'ajoutant l'acide qu'avec circonspection. Il est nécessaire que les tubes de verre qui plongent dans la dissolution métallique ne descendent pas beaucoup au dessous de la surface du liquide.

Quand le dégagement du gaz sulfide hydrique a cessé tout-à-fait, il reste encore le vide de la bouteille *a* qui en est rempli; d'ailleurs, la dissolution acide en tient aussi une petite quantité en dissolution. Pour qu'il reste le moins possible de sulfide hydrique dissous dans la liqueur, il faut n'ajouter que peu d'eau au sulfure métallique, avant de le décomposer. Mais ce qu'il est indispensable de faire pour expulser complètement le gaz sulfide hydrique de la bouteille *a*, c'est, quand le dégagement du gaz a cessé, et que la dissolution contenue dans cette bouteille est devenue très acide, de la chauffer d'abord avec ménagement, puis, après qu'elle s'est refroidie, d'y verser peu à peu, par l'entonnoir *b*, une dissolution concen-

très de carbonate ammoniacal. Il se dégage par là du gaz acide carbonique, qui chasse tout le gaz sulfide hydrique dans les autres flacons, où il est absorbé.

L'absorption terminée, on démonte l'appareil, et on réunit aussi promptement que possible sur un filtre le sulfure de cuivre qui a été obtenu. Il n'est pas nécessaire de le laver; mais on l'oxide, et on précipite ensuite l'acide sulfurique qui s'est produit, par un sel barytique. D'après le poids du sulfate barytique qui se forme, on détermine la quantité du soufre existant dans la combinaison qu'on a analysée. Pour que tout le soufre et le sulfure de cuivre s'oxident complètement, le mieux est de traiter ce composé par l'acide nitrique fumant. Quand on veut éviter l'emploi de cet acide, et se servir d'acide nitrique ordinaire ou d'eau régale, il faut oxider le sulfure de cuivre sans le filtre, afin de pouvoir déterminer le soufre qui se sépare, mais la chose n'est pas facile à exécuter.

On ne doit pas substituer à la dissolution de chlorure cuivrique celle de sulfate cuivrique, qui coûte moins cher. Si l'on s'était servi de cette dernière, il faudrait bien laver le sulfure cuivrique qu'on obtiendrait, mais, pendant le lavage, une portion pourrait s'oxider, ce qui est surtout sujet à arriver quand la dissolution a préalablement été rendue ammoniacale.

Si l'on a employé une dissolution d'acétate plombique, il ne faut pas la rendre ammoniacale, quand on veut peser le sulfure de plomb qui se forme, afin de déterminer, d'après son poids, quelle est la quantité du soufre contenue dans la substance.

Cette méthode de déterminer le soufre dans une substance par sa conversion en gaz sulfide hydrique, est surtout très-bonne à employer lorsque, indépendamment du gaz sulfide hydrique, il se dégage d'autres gaz encore, par exemple, du gaz hydrogène ou du gaz acide carbonique, qui ne sont point absorbés par la dissolution métallique, du moins par celle que contiennent les trois premiers flacons *d*, *e* et *f*.

Quand on est certain qu'il ne se dégage que du gaz sulfide hydrique pendant la décomposition, on peut se servir d'un appareil moins compliqué. La bouteille *a* (Pl. II, fig. 8), dans laquelle s'opère le dégagement du gaz, est disposée comme dans l'appareil précédent. Le bouchon qui la ferme livre également passage à un entonnoir *b* dont le col très-long descend presque jusqu'au fond. Il en part aussi un tube de dégagement, qu'on au moyen de caoutchouc réunit avec un autre tube *d*. L'autre bout de celui-ci est courbé à angle droit, et traverse un bouchon qui ferme hermétiquement un flacon *c*, à moitié plein d'une dissolution métallique; le tube ne plonge pas dans la liqueur, et se termine à un pouce environ de sa surface. Le bouchon livre encore passage à un second tube droit *e*, qui le dépasse de beaucoup, et qui descend presque jusqu'au fond du flacon. Au-dessus du bouchon, ce tube est uni avec un flacon *h*, dont on a enlevé le fond. On peut très-bien se servir pour cela d'une grande fiole à médecine dont on coupe le fond. Pour opérer la jonction, on introduit dans le col de la fiole *h*, un bouchon que le tube traverse sans laisser de jour entre eux, et au-dessus duquel il s'élève de quelques lignes.

Quand l'appareil est monté, on verse avec ménagement, par l'entonnoir *b*, de l'acide sulfurique étendu, ou de l'acide hydrochlorique, dans la bouteille, et on dégage ainsi du gaz sulfide hydrique. Celui-ci passe dans le flacon *c*, et fait monter la dissolution métallique dans la fiole *h*. La pression que la liqueur exerce dans cette dernière, fait que le gaz sulfide hydrique est aisément absorbé dans le flacon *c*. Dès qu'il ne se dégage plus de gaz, on chauffe peu à peu la liqueur acide dans la bouteille *a*, et après le refroidissement, on verse avec ménagement, par l'entonnoir *b*, un peu de dissolution de carbonate ammoniacal, afin de dégager du gaz acide carbonique, qui chasse complètement le gaz sulfide hydrique du flacon.

La dissolution métallique qu'on introduit de préférence dans le flacon *c*, est celle de chlorure cuivrique avec un excès d'ammoniaque, qui absorbe aussi le gaz acide carbonique dégagé en dernier lieu. Lorsque tout le gaz sulfide hydrique est complètement absorbé, et que la liqueur a descendu de la fiole *h* dans le flacon *c*, on démonte l'appareil avec circonspection. On recueille alors le sulfure métallique qui s'est produit, et on le traite comme il a été dit précédemment.

Dans ces opérations, où un sulfure métallique a été décomposé, il faut déterminer aussi la quantité de l'oxide que l'acide versé dans la bouteille *a* a dissous. Cependant il peut s'être séparé du soufre pur, dans cette bouteille, pendant la décomposition, cet effet a toujours lieu lorsque le degré de sulfuration du sulfure métallique qu'on analyse est plus élevé que le degré d'oxidation auquel le métal a été porté. Dans ce cas, il faut veiller à ce que la liqueur contenue dans la bouteille *a* reste toujours acide, même après l'addition du carbonate ammoniacal. On réunit sur un filtre pesé le soufre qui a été mis en liberté, on le fait sécher, et on le pèse. Puis on détermine la quantité de l'oxide. On procède ordinairement de la manière suivante pour y parvenir. On évapore la dissolution jusqu'à siccité, et on fait rougir le résidu sec; après l'expulsion du sel ammoniaque, ce qui reste est l'oxide, combiné avec l'acide dont on s'est servi, ou le métal de cet oxide, uni avec du chlore, quand on a employé de l'acide hydrochlorique.

Cependant, si l'on peut disposer d'une assez grande quantité du sulfure qu'on veut analyser, il est bon d'en prendre une autre portion, qu'on pèse, et que l'on décompose par un acide, sul-

quemment afin de déterminer la quantité d'oxide qui se produit. En agissant de cette manière, on n'a pas besoin, dans l'autre analyse, consacrée à la détermination du gaz sulfide hydrique, de recourir au carbonate ammoniacal pour dégager du gaz acide carbonique, et l'on peut également se servir pour cela du carbonate potassique.

Lorsque le sulfure métallique dont on entreprend l'analyse est difficile à peser, on ne pèse pas la quantité que l'on décompose ; la proportion relative de l'oxide qu'on trouve et du soufre indique ensuite la composition.

La quantité du soufre dans un sulfure alcalin soluble peut encore être déterminée d'une manière plus facile que par la conversion de ce corps en gaz sulfide hydrique. On introduit la dissolution dans un flacon bouché à l'émeri, avec un excès d'une dissolution de chlorure cuivrique, ou avec une dissolution plombique. Après que le sulfure de cuivre ou le sulfure de plomb s'est déposé complètement, on le réunit sur un filtre, et d'après sa quantité, on détermine celle du soufre, en suivant la marche qui a été tracée plus haut. Après avoir fait passer un courant de gaz sulfide hydrique dans la liqueur séparée du sulfure métallique par la filtration, afin de détruire l'excès de chlorure cuivrique ou de dissolution plombique qui s'y trouve, on peut, en filtrant de nouveau cette liqueur, déterminer encore le métal de l'alcali, qu'elle contient à l'état soit de chlorure, soit d'oxide.

Manière de séparer le soufre de plusieurs métaux, dans des sulfures composés. — Les combinaisons du soufre avec la plupart des métaux peuvent être analysées de la manière suivante. On fait chauffer un poids quelconque de la substance dans un appareil semblable à celui qui est représenté Pl. II, fig. 2, en faisant passer dessus un courant de chlore gazeux. Il passe à la distillation du chlorure sulfurique, tandis que la plupart des métaux restent combinés avec du chlore. Le chlorure sulfurique est dirigé, comme je l'ai dit précédemment à l'égard des chlorures métalliques volatils, dans un flacon au quart plein d'eau.

Il faut avoir soin, dans cette expérience, que le courant du gaz chlore ne soit pas trop rapide. En se décomposant par l'action de l'eau, le chlorure sulfurique donne naissance à du soufre et à de l'acide sulfureux, qui se convertit complètement en acide sulfurique lorsque le vide du flacon est occupé par du chlore gazeux humide. C'est pourquoi il ne faut chauffer la combinaison qu'on analyse que quand l'appareil entier, y compris le vide du flacon servant de récipient, est plein de gaz chlore, ce que l'on reconnaît très bien à la couleur particulière de ce dernier. Quant à la chaleur qu'on applique, il faut que ce soit la plus faible qu'on puisse produire avec la flamme d'une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air. Le soufre mis en liberté, par suite de la décomposition du chlorure sulfurique, se sépare sous la forme de gouttes, qui restent long-temps liquides.

Outre le chlorure sulfurique, les chlorures métalliques volatils passent aussi à la distillation, les chlorures métalliques non volatils restent dans la boule. A l'aide de la flamme d'une petite lampe à esprit-de-vin, on repousse continuellement les chlorures métalliques volatils et le chlorure sulfurique vers le flacon, où ils sont dissous et décomposés par l'eau qui s'y trouve. L'opération est terminée quand il ne se dégage plus de chlorures volatils de la boule de verre ; on cesse alors peu à peu de chauffer cette dernière, et après le refroidissement complet, on démonte l'appareil. Il faut préalablement avoir soin d'éloigner autant les chlorures volatils de la boule pour que le tube de verre en soit aussi débarrassé que possible jusqu'en A. On coupe alors ce tube en A, avec une lime fine, et on en laisse tomber le bout inférieur dans le flacon *b*. Puis on ferme le flacon avec un bouchon de verre qui s'y adapte bien ; car les chlorures métalliques contenus dans l'extrémité inférieure du tube de verre sont décomposés d'une manière subite par l'eau du flacon *b*, ce qui, surtout lorsqu'une grande quantité de chlorure sulfurique se décompose à la fois, donne lieu à un dégagement tel de chaleur, qu'une certaine quantité de ces substances pourrait s'échapper sous la forme de vapeur, avant que l'eau eût agi sur elles. S'il est resté encore une petite quantité de chlorures métalliques volatils dans la portion non coupée du tube de verre, on coupe également cette portion, et on la lave avec de l'eau, qu'on verse ensuite dans le flacon *b*. Cela fait, on peut, pour déterminer le poids des chlorures métalliques non volatils, peser la boule de verre avec son contenu, puis la peser de nouveau après l'avoir vidée et séchée. Comme cette boule avait été pesée avec les tubes de verre soudés à ses côtés, avant qu'on y introduisît la substance dont on se proposait de faire l'analyse, il suffit, après avoir nettoyé les parties coupées du tube, et les avoir fait sécher, de les peser avec la boule et ce qu'elle contient, pour obtenir le poids des chlorures métalliques non volatils. S'il se trouve du cuivre dans la combinaison, le poids des chlorures métalliques non volatils n'est d'aucune utilité, parce qu'ils se composent d'un mélange de chlorure cuivreux et de chlorure cuivrique.

L'analyse des chlorures métalliques non volatils s'exécute d'après les méthodes qui ont été précédemment décrites au long. On les traite d'abord par de l'acide hydrochlorique et de l'eau, au contact de l'air. S'il y a du cuivre dans la combinaison, le chlorure cuivreux qui s'est formé se dissout complètement au bout de quelque temps, et se convertit en chlorure cuivrique. S'il existe de l'argent, ce métal reste non dissous, à l'état de chlorure argentique. Si, en même temps que l'argent, il se trouve du plomb, l'eau suffit pour séparer complètement le chlo-

rure plombique du chlorure argentique. Le chlorure plombique dissous est ensuite séparé du chlorure cuivrique par l'acide sulfurique, ainsi qu'il a été dit p. 240. Si les chlorures métalliques non volatils contenaient aussi du chlorure de fer et du chlorure de zinc, ce n'est qu'après avoir séparé le chlorure argentique qu'on peut les dégager, par le gaz sulfide hydrique, du plomb ou du cuivre tenus en dissolution.

La liqueur du récipient tient en dissolution les chlorures métalliques volatils, quand ils y sont solubles; on y trouve encore de l'acide sulfurique et du soufre, dont on doit commencer par déterminer la quantité. Lorsqu'après la décomposition complète de la substance qu'on veut analyser, on continue long-temps encore à faire arriver du gaz chlore dans la liqueur du récipient, on parvient sans peine à dissoudre complétement le soufre qui s'était séparé d'abord, et à le convertir en acide sulfurique; mais il faut souvent plusieurs jours pour cela, cependant on n'a point d'inquiétude à concevoir pour le succès de l'opération, pendant ce laps de temps, pourvu que le gaz chlore ne se dégage qu'avec beaucoup de lenteur, comme à l'ordinaire.

Quand la décomposition est achevée, on chauffe le récipient d'une manière extrêmement douce, jusqu'à ce qu'on ait dissipé tout le chlore libre. Si la liqueur contient du soufre à l'état de liberté, on attend encore un peu avant de le réunir sur un filtre, non-seulement parce qu'il reste long-temps liquide, mais encore parce qu'après qu'on a échauffé la liqueur, il conserve pendant quelque temps de la viscosité. Lorsqu'il est complétement endurci, on le rassemble sur un filtre pesé, on le sèche et on le pèse. Prenant alors la liqueur filtrée, on y verse une dissolution de chlorure ou de tout autre sel barytique, pour en précipiter l'acide sulfurique qui s'est produit, et d'après la quantité du sulfate barytique qui se forme ainsi, on calcule celle du soufre qu'il contient. On détermine ensuite, dans la liqueur séparée du sulfate barytique par la filtration, la quantité des oxides dont les métaux ont été distillés, à l'état de chlorures, avec le chlorure sulfurique.

Lorsque la combinaison qu'on analyse contient du sulfure d'antimoine, et qu'on veut la décomposer par le chlore gazeux, la liqueur mise dans le flacon qui sert de récipient, doit consister en une faible dissolution d'acide tartrique, à laquelle on a ajouté de l'acide hydrochlorique. Après la décomposition, on commence également par séparer le soufre qui a été mis en liberté, puis on précipite l'acide sulfurique par un sel barytique, et ensuite on précipite l'antimoine à l'aide d'un courant de gaz sulfide hydrique. Cependant il est bon, avant de précipiter l'antimoine, d'enlever le sel barytique qu'on a pu mettre en excès, par le moyen de l'acide sulfurique, dont on évite avec soin d'ajouter un grand excès. A cet égard, je me bornerai à rappeler que le sulfate barytique, dont on détermine la quantité, doit être recueilli sur un filtre dès qu'il s'est complétement déposé, parce que si on laisse la liqueur pendant plusieurs jours sans la filtrer, il s'y forme, malgré la présence de l'acide hydrochlorique, des cristaux de surtartrate barytique, dont il est assez difficile de débarrasser complétement le sulfate barytique par le lavage.

Si, avec le sulfure d'antimoine, la substance qu'on examine contient aussi du sulfure d'arsenic, il faut également mettre une dissolution d'acide tartrique dans le flacon qui sert de récipient. Cette précaution n'est cependant pas nécessaire quand il n'y a que du sulfure d'arsenic seul. Après avoir, dans le premier cas, précipité l'antimoine et l'arsenic ensemble, à l'état de sulfures métalliques, par le moyen du gaz sulfide hydrique, on sépare le sulfure d'arsenic du sulfure d'antimoine en suivant la marche qui a été tracée p. 227.

Quand les sulfures métalliques qu'on veut décomposer par le chlore gazeux, contiennent du sulfure de fer, il se volatilise bien une certaine quantité de chlorure ferrique, mais la totalité du fer ne saurait être expulsée à ce dernier état, avec les autres chlorures métalliques volatils et le chlorure sulfurique, attendu qu'on ne peut point employer une température trop élevée pour opérer la décomposition des sulfures métalliques. D'un autre côté, il est impossible de conduire l'opération de manière à ce que tout le chlorure ferrique reste avec les chlorures métalliques non volatils. C'est pourquoi, en pareil cas, on fait arriver du chlore gazeux sur la substance échauffée, jusqu'à ce qu'il ne distille plus de chlorures métalliques volatils, le chlorure ferrique excepté. On reconnaît aisément ce dernier à la couleur jaune brune de son gaz, et aux paillettes cristallines qu'il produit lorsqu'avec la flamme d'une petite lampe à esprit de vin on le déplace dans le tube où il s'est déposé, afin de le pousser plus loin; ce caractère le distingue très-bien d'autres chlorures métalliques plus volatils, notamment du chlorure d'antimoine, d'autant mieux que, quand on décompose des sulfures d'antimoine, par le gaz chlore, c'est seulement du chlorure antimonique solide, et non du chloride antimonique liquide, qui se forme. Dès qu'il ne se volatilise plus que du chlorure ferrique, on cesse de chauffer et on laisse refroidir l'appareil. La plus grande partie du chlorure ferrique se trouve alors dans la boule de verre, avec les chlorures métalliques non volatils, on le sépare de ces derniers en suivant la marche qui a déjà été indiquée précédemment. Quant à la portion, bien moins considérable, de ce chlorure ferrique qui a distillé avec les chlorures métalliques volatils, on procède ensuite à sa séparation. Si la substance soumise à l'analyse contenait de l'antimoine, et que, par ce motif, on ait été obligé de dissoudre de l'acide tartrique dans la liqueur du flacon, on précipite d'a-

bord l'antimoine par le gaz sulfide hydrique, on réunit le sulfure d'antimoine sur un filtre, et on verse du sulfhydrate ammonique dans la liqueur filtrée, pour en précipiter le fer, car, en pareil cas, il n'existe pas d'autre moyen de déterminer la quantité de ce dernier, à cause de la présence de l'acide tartrique. Le sulfure de fer qu'on obtient est converti en oxide ferrique par le mode de traitement qui a été décrit p. 280.

Lorsque la combinaison décomposée par le chlore gazeux contient du sulfure de zinc, si l'on n'a pas employé une chaleur trop forte pendant la décomposition, le chlorure zincique qui a été produit se trouve tout entier avec les chlorures métalliques non volatils. J'ai déjà fait remarquer, p. 272, qu'il n'y a que le chlorure zincique contenant de l'eau qui soit facile à volatiliser, et que le chlorure anhydre est, au contraire, peu volatil. Cependant, si l'on a donné une chaleur trop forte, une très-petite quantité de chlorure zincique accompagne les chlorures métalliques volatils; on en débarrasse ces derniers par les méthodes que j'ai décrites précédemment. Si la substance qu'on analyse contient de l'antimoine, on précipite le zinc à l'état de sulfure, en même temps que le sulfure de fer, puis on oxide les deux sulfures métalliques, et on sépare les oxides l'un de l'autre.

La décomposition des sulfures métalliques par le chlore gazeux est une méthode dont on doit recommander beaucoup l'emploi, dans le cas surtout où la substance qu'il s'agit d'analyser est composée d'un très grand nombre de sulfures métalliques. Elle seule peut être mise en pratique dans l'analyse des combinaisons qui contiennent du sulfure d'antimoine et en même temps des sulfures dont les métaux forment avec le chlore des composés insolubles ou peu solubles dans l'eau et les acides, comme par exemple, le sulfure d'argent et celui de plomb, qu'on trouve fréquemment, dans la nature, combinés avec du sulfure d'antimoine. Les métaux de ces sulfures peuvent bien, à la vérité, être séparés les uns des autres par le moyen du sulfhydrate ammonique, mais on conçoit sans peine qu'il est impossible ensuite de déterminer la quantité du soufre. Lorsqu'on veut oxider ces métaux par l'eau régale, le chlorure argentique insoluble et le chlorure plombique peu soluble se mêlent avec le soufre mis en liberté; les traite-t-on par l'acide nitrique, on obtient de l'oxide antimonique, ou de l'acide antimonieux, mêlé avec du soufre. On pourrait bien oxider complètement la totalité du soufre par l'acide nitrique fumant; mais, comme l'acide nitrique ne sépare pas entièrement l'oxide antimonique, et qu'une petite quantité de ce dernier reste toujours en dissolution, la méthode qui consiste à décomposer ces sulfures métalliques par le chlore gazeux, mérite la préférence sur toutes les autres.

Tous les sulfures métalliques sont décomposés par le chlore gazeux; cependant la décomposition de tous ne s'opère pas avec une égale facilité. Les combinaisons du sulfure d'antimoine et du sulfure d'arsenic avec des sulfures métalliques basiques, qui font partie des composés auxquels *Berzelius* a donné le nom de sulfosels, sont surtout celles que l'on parvient à décomposer très-aisément et d'une manière complète, en peu de temps. C'est principalement au traitement par le gaz chlore qu'il convient de recourir pour effectuer la décomposition de ces substances, surtout lorsque le sulfure d'antimoine ou celui d'arsenic est combiné avec des sulfures métalliques dont les métaux sont précipitables de dissolutions acides, cas qui a presque toujours lieu.

Cependant, si le sulfure d'antimoine ou le sulfure d'arsenic se trouve combiné avec des sulfures de fer ou d'autres métaux que le gaz sulfide hydrique ne précipite point de dissolutions acides, l'oxidation par l'eau régale est préférable au traitement par le chlore gazeux. On dissout alors les sulfures métalliques dans de l'eau régale, et, s'il y a du sulfure d'antimoine, on ajoute de l'acide tartrique à la liqueur, qu'on étend convenablement avec de l'eau. Puis on sépare par la filtration le soufre qui a été mis en liberté, et on précipite par un sel barytique l'acide sulfurique qui s'est produit. On ajoute ensuite de l'acide sulfurique à la liqueur filtrée, pour détruire l'excès de sel barytique qu'on a pu y mettre, et à l'aide du gaz sulfide hydrique on précipite l'antimoine et l'arsenic. La liqueur séparée du sulfure d'antimoine et du sulfure d'arsenic par la filtration, est alors sursaturée avec de l'ammoniaque, puis, au moyen du sulfhydrate ammonique, on en précipite le fer ou les autres métaux non précipitables de dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, la présence de l'acide tartrique ne permet pas de recourir à un autre réactif pour cela. La seule circonstance dans laquelle on doit préférer le traitement de la combinaison par le chlore gazeux à celui par l'eau régale, est le cas où cette combinaison contient du nickel, parce que le sulfhydrate ammonique précipite difficilement ce métal de dissolutions qui sont neutres ou ammoniacales.

Le temps qu'exige la décomposition des sulfures métalliques par le gaz chlore, varie. Les combinaisons du sulfure d'antimoine et du sulfure d'arsenic avec des sulfures métalliques basiques, telles que le cuivre gris, l'argent antimonié sulfuré, la bournonite, etc., sont, lorsqu'on opère sur quelques grammes, décomposées complètement une heure après que l'appareil a été rempli de gaz chlore, et qu'on a commencé à les chauffer. En effet le chlore gazeux les décompose en grande partie, même à froid, quand on le fait passer sur elles pendant long-temps, de sorte que l'application de la chaleur n'a guère alors d'autre but que de séparer les chlorures métalliques volatils qui ont été produits de ceux qui ne sont point volatils. Ces derniers ne contiennent plus ensuite la moindre parcelle de la combinaison qui n'ait été décomposée. Mais les sulfures métalliques simples ne se décomposent point aussi aisément,

On obtient avec beaucoup moins de rapidité la décomposition des combinaisons de sulfures métalliques avec des arséniures ou des antimoniures, telles que le cobalt gris et l'antimoine sulfuré nickelifère. Quand on opère sur quelques grammes de ces substances, on peut les chauffer douze heures et plus, en faisant passer sur elles un courant de gaz chlore, sans qu'elles aient subi par là une décomposition complète.

Après que du chlore gazeux a passé long-temps à froid sur un sulfure, il faut, lorsqu'on commence à chauffer la boule de l'appareil, user d'une grande circonspection, afin que la liqueur du flacon ne remonte pas dans la boule échauffée, ce qui la ferait casser. Il arrive souvent, après qu'on a commencé à chauffer, que la portion non encore décomposée de la combinaison absorbe assez de chlore gazeux pour faire monter le liquide du flacon. Si pour prévenir cette ascension on verse tout-à-coup une trop grande quantité d'acide sulfurique dans la bouteille, le courant gazeux devient souvent assez rapide pour que les vapeurs des chlorures métalliques volatils qu'il entraîne traversent l'eau du flacon sans être absorbées. Ceux qui n'ont pas l'habitude de ces sortes d'analyses, éprouveront à coup sûr, les premières fois, le désagrément de ne pouvoir, en appliquant la chaleur à la boule, empêcher l'eau du flacon d'y monter. C'est seulement après quelques essais qu'on apprend à connaître les précautions à l'aide desquelles il est possible de prévenir cette ascension.

Si la décomposition par le chlore n'a point été complète, il faut dissoudre dans de l'eau les chlorures métalliques non volatils que renferme la boule, recueillir sur un filtre la substance non décomposée, la peser, et en déduire le poids du poids de la quantité de combinaison qu'on a mise en expérience. Si du chlorure argentique se trouve parmi les chlorures métalliques non volatils, il reste avec la substance non décomposée; on pourrait bien le dissoudre dans de l'ammoniaque, mais comme le chlorure argentique fondu est peu soluble dans l'alcali volatil, l'analyse devient par là plus compliquée encore. Aussi la décomposition par le gaz chlore est-elle moins à recommander dans ces cas.

Les combinaisons du sulfure d'antimoine et du sulfure d'arsenic avec des sulfures métalliques basiques sont décomposées complètement par le gaz chlore, étant même en morceaux entiers. Mais il est absolument nécessaire de pulvériser les sulfures naturels qu'on veut soumettre à cette méthode d'analyse, parce que presque tous, lorsqu'ils sont sous la forme de morceaux, décrépitent à la première impression de la chaleur, d'où il peut aisément résulter que quelques parcelles roulent de la boule dans le flacon servant de récipient. Quant aux autres sulfures métalliques, dont la décomposition est plus difficile à obtenir, il ne faut jamais les employer que pulvérisés.

Quelques sulfures métalliques, mais en très-petit nombre, se convertissent en régules métalliques lorsqu'on les chauffe dans une atmosphère de gaz hydrogène. On peut donc découvrir leur composition en les traitant dans un appareil semblable à celui qui est représenté pl. II, fig. 3. Du gaz sulfide hydrique se dégage, et les métaux restent à l'état de pureté. Parmi les sulfures les plus communs, il n'y a que ceux d'antimoine, de bismuth et d'argent qu'on puisse ainsi convertir en métaux purs à une chaleur qui n'attaque point le verre. Cette méthode peut donc être employée pour convertir en un alliage d'antimoine et d'argent une combinaison de sulfure d'antimoine et de sulfure d'argent qui se rencontre dans la nature, sous le nom d'argent rouge; on détermine ensuite la quantité des deux métaux, et l'on compte pour du soufre ce que la masse a perdu en poids, mais on ne doit procéder ainsi que quand la combinaison ne contient pas la moindre trace de sulfure d'arsenic.

Détermination du soufre dans des combinaisons de sulfures métalliques avec des oxides métalliques. — Lorsqu'une combinaison dont on veut faire l'analyse est composée d'un sulfure métallique et de l'oxide du même métal, l'opération s'exécute facilement si le sulfure et l'oxide sont de nature à se convertir en régule métallique, quand on les chauffe dans une atmosphère de gaz hydrogène. Mais, de tous les sulfures métalliques qui se combinent avec des oxides métalliques, il n'y a que celui d'antimoine qui se trouve dans ce cas. Les combinaisons de sulfure d'antimoine avec l'oxide antimonique sont décomposées par le gaz hydrogène dans un appareil semblable à celui que j'ai fait représenter pl. II, fig. 1. Le gaz sulfide hydrique produit pendant l'opération se dégage, tandis que l'eau qui a été formée par l'oxigène de l'oxide, est en partie condensée dans la boule de verre *g*, et en partie absorbée par le chlorure calcique qui remplit le tube *h*. On détermine la quantité de métal mis à nu, ainsi que celle de l'eau produite, et d'après cela on trouve aisément celle de l'oxide, qui elle-même donne celle du sulfure métallique. Si la combinaison ne contient qu'une petite quantité d'oxide, ou si l'on ne soumet à l'analyse que très peu de cette combinaison, on peut supprimer la boule de verre *g*, et faire communiquer immédiatement le tube de la boule *e* avec le tube *h*. Cette méthode d'analyse mérite la préférence sur une autre qui consiste à essayer de séparer l'oxide antimonique du sulfure d'antimoine par le moyen d'un acide faible ou d'un surcel, par exemple, de tartre; car lors que la combinaison qu'on traite ainsi est dans un état de division extrême, une certaine quantité de sulfure d'antimoine peut se décomposer par l'ébullition prolongée avec de l'eau et du tartre.

S'il s'agit d'analyser des combinaisons de sulfures et d'oxides métalliques qui ne puissent être réduites par le gaz hydrogène, il faut les soumettre au même traitement qu'on a coutume

d'employer dans l'analyse des sulfures métalliques crus. On en pèse une certaine quantité, qu'on fait digérer avec de l'acide nitrique ou de l'eau régale, et on détermine la quantité du soufre, ainsi que celle de l'acide sulfurique qui s'est produit; puis on détermine celle de l'oxide métallique, dont une partie existait déjà, tandis que l'autre résulte de l'action de l'acide nitrique. Il est facile ensuite de calculer la quantité du sulfure et aussi celle de l'oxide métallique.

Détermination de l'acide sulfurique dans les sulfates. — La manière dont on doit s'y prendre pour analyser les sulfates se déduit déjà en partie d'elle-même de ce qui a été dit précédemment sur ce sujet. On dissout dans de l'eau les sulfates solubles, et on précipite l'acide sulfurique par la dissolution d'un sel barytique; dans la plupart des cas, on choisit la dissolution du chlorure barytique. On calcule ensuite, d'après le poids du sulfate barytique, la quantité d'acide sulfurique qu'il contient. Avant de soumettre la liqueur filtrée à un examen ultérieur, on sépare ordinairement, au moyen de l'acide sulfurique, la baryte qui a pu être mise en excès, puis on détermine la quantité de la base qui était combinée avec l'acide sulfurique.

Lorsqu'il s'agit de précipiter l'acide sulfurique de la dissolution d'un sulfate neutre, au moyen d'un sel barytique dissous, il est avantageux d'aciduler la dissolution par l'acide hydrochlorique. Lorsque le sulfate dissous contient de l'ammoniaque libre, il est nécessaire de saturer cet alcali par l'acide hydrochlorique; sans quoi la dissolution du sel barytique ne produirait pas seulement du sulfate barytique, mais elle donnerait en outre lieu, après quelque temps, à un dépôt de carbonate barytique.

Mais si le sulfate qu'on désire d'analyser est insoluble dans l'eau, ce qui arrive, par exemple, à plusieurs sous-sulfates, on le dissout dans de l'acide hydrochlorique ou dans de l'acide nitrique, puis on étend d'eau la dissolution, et on la mêle avec la dissolution d'un sel barytique.

Lorsque les sulfates sont insolubles aussi, ou du moins très-peu solubles dans les acides, il faut suivre une autre marche. Les combinaisons de l'acide sulfurique avec la baryte, la strontiane, la chaux et l'oxide plombique, sont dans ce cas. Le sulfate calcique se décompose d'une manière complète quand, après l'avoir réduit en poudre, on le fait bouillir avec un excès d'une dissolution de carbonate potassique ou de carbonate sodique. On obtient alors du carbonate calcique, qui est insoluble, et qu'on réunit sur un filtre; on le lave ensuite, on le fait sécher, et on en détermine le poids. On peut aussi le faire rougir, après l'avoir pesé; mais comme la calcination pourrait lui enlever un peu d'acide carbonique, il faut, après qu'il l'a subie, le traiter ainsi que l'oxalate calcique rougi, par une dissolution de carbonate ammoniacal, en se conformant aux préceptes que j'ai tracés page 236. La liqueur qu'on a séparée du carbonate calcique par la filtration, contient, indépendamment du sulfate alcalin, le carbonate alcalin qui a été mis en excès, on l'acidifie en y versant, avec ménagement, de l'acide hydrochlorique, et on y ajoute ensuite une dissolution de chlorure barytique: il se précipite ainsi du sulfate barytique, d'après le poids duquel on calcule la quantité de l'acide sulfurique.

Les autres sulfates insolubles ou peu solubles dans l'eau et les acides ne peuvent être décomposés complètement que par le carbonate potassique ou sodique, avec lequel on les fait fondre. On prend une partie de sulfate insoluble, réduite en poudre très-fine, on la mêle, dans un creuset de platine, avec trois parties de carbonate alcalin, et on soumet le tout à l'action d'un feu capable de le fondre. S'il y a du sulfate plombique, il faut bien se garder de donner une chaleur trop forte, et d'en prolonger l'application, parce qu'il pourrait se séparer, à l'état métallique, une petite quantité de plomb, qui endommagerait beaucoup le creuset. Dans ce cas, on ne pousse pas assez le feu pour faire entrer le mélange en fonte régulière.

On ramollit ensuite la masse dans de l'eau. Si la combinaison ne contient point d'oxide plombique, mais seulement de la baryte et de la strontiane, l'eau laisse pour résidu du carbonate strontianique et du carbonate barytique, qu'on dissout dans de l'acide hydrochlorique, après les avoir lavés. On détermine ensuite la quantité de chaque terre dans la dissolution, d'après les méthodes qui ont été indiquées précédemment. La liqueur séparée des carbonates terreux par la filtration, contient du sulfate alcalin et l'excès de carbonate alcalin; on la sursature avec circonspection au moyen de l'acide hydrochlorique, et l'on verse une dissolution de chlorure barytique dans la dissolution, pour en précipiter l'acide sulfurique. D'après le poids du sulfate barytique ainsi obtenu, on calcule la quantité d'acide sulfurique que ce sel contient, et qui existait aussi dans la combinaison soumise à l'analyse.

Lorsque le sulfate contient de l'oxide plombique, l'eau par laquelle on le traite, après l'avoir fait rougir avec du carbonate alcalin, laisse une trace de cet oxide. Si l'on ne veut pas déterminer la quantité de l'acide sulfurique, on précipite immédiatement l'oxide plombique de la dissolution, à l'état de sulfure de plomb, par le moyen d'une petite quantité de sulfhydrate ammonique. Mais si l'on veut déterminer aussi la quantité de l'acide sulfurique dans la liqueur, on sursature cette dernière avec de l'acide nitrique, et on précipite l'acide sulfurique par une dissolution de nitrate barytique, puis, après en avoir séparé le sulfate barytique par la filtration, on y ajoute un peu d'une dissolution de sulfide hydrique, qui précipite les traces de plomb à l'état de sulfure. Ce qui est resté sans se dissoudre, quand on a traité par l'eau la masse rougie avec du carbonate alcalin, consiste en oxide plombique. On fait rougir ce résidu, si l'oxide est pur, dans un petit creuset de porcelaine, et

on en détermine la quantité ; ou bien, s'il contient d'autres substances, comme, par exemple, de l'oxide ferrique, on le dissout dans de l'acide nitrique, et on le sépare des corps étrangers, en suivant la marche que j'ai tracée plus haut.

Manière de séparer les sulfates des sulfures métalliques. — Comme plusieurs sulfures métalliques solubles dans l'eau, tels que ceux de potassium et de sodium, le sont également dans l'alcool, tandis que ce menstrue ne dissout pas la plupart des sulfates, on peut, dans un très-grand nombre de cas, recourir à lui pour séparer les uns des autres les sulfures et les sulfates, lorsque la combinaison dont l'analyse se présente à faire est sous forme solide. Ce cas est celui des combinaisons des sulfates alcalins avec les sulfures correspondans, composés qui se produisent toutes les fois qu'on fond des carbonates alcalins avec du soufre. On fait digérer la combinaison avec de l'alcool, dans un flacon bouché à l'émeri, et on lave également avec de l'alcool le sulfate insoluble dans ce menstrue, qu'ensuite on fait sécher et rougir, après quoi on en détermine le poids. Si la combinaison contenait en outre du carbonate alcalin non encore décomposé, ce sel, qui est insoluble dans l'alcool, reste avec le sulfate. On pourrait déterminer la quantité du soufre dans la dissolution alcoolique du sulfure métallique, en y ajoutant un excès d'une dissolution alcoolique d'un sel métallique dont le métal produit avec le soufre un sulfure insoluble, par exemple, une dissolution alcoolique de chlorure cuivrique. Le sulfure métallique dissous doit être contenu dans un flacon bouché à l'émeri, et il faut aussi exécuter la précipitation dans ce flacon, afin d'éviter autant que possible le contact de l'air atmosphérique. Après avoir séparé le sulfure de cuivre qui s'est formé, on l'oxide complètement par l'acide nitrique fumant, et l'on calcule la quantité du soufre d'après celle de l'acide sulfurique produit, qu'il faut précipiter à l'aide d'une dissolution de chlorure barytique. On pourrait aussi, au lieu de celle du soufre, déterminer la quantité du métal dans la dissolution du sulfure métallique.

La séparation du sulfure de barium et du sulfate barytique, quand ils se trouvent ensemble dans une combinaison, peut être obtenue à l'aide seulement de l'eau chaude et purgée d'air, en opérant à l'abri du contact de l'air.

Si la combinaison du sulfure avec le sulfate métallique ne peut être analysée qu'à l'état de dissolution aqueuse, et non sous forme solide, on prend une partie de la liqueur, pour déterminer, à l'aide de la dissolution de chlorure cuivrique, la quantité de sulfure métallique dissous qu'elle contient, en suivant la marche qui vient d'être tracée, puis on détermine celle de l'acide sulfurique dans une portion de la liqueur, et, d'après cette dernière donnée, on calcule la quantité du sulfate. La meilleure manière d'exécuter cette opération consiste à verser dans la dissolution du chlorure barytique, qui précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate barytique. Mais comme la liqueur pourrait, dans certains cas, contenir du carbonate alcalin, il se précipiterait alors du carbonate barytique en même temps que du sulfate barytique. Il est donc toujours bon de décanter le liquide qui surnage le sulfate barytique précipité, et de traiter ce dernier par l'acide hydrochlorique. Si le sulfate barytique contenait un peu de soufre précipité, il n'en résulterait aucun inconvénient, parce que l'on volatiliserait ce soufre en faisant rougir le sel.

Manière de séparer l'acide sulfurique de l'acide sélénieux. — Quand ces deux acides existent ensemble dans une dissolution, on peut, après avoir ajouté de l'acide hydrochlorique à celle-ci, les séparer par le moyen de la dissolution de chlorure barytique, qui précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate barytique, tandis que le sélénite barytique reste dissous dans l'acide hydrochlorique libre. Après avoir réuni le sulfate sur un filtre, on précipite l'acide sélénieux à l'état de sélénium, au moyen du sulfite ammonique.

On emploie la même méthode pour déterminer les deux acides dans leurs sels.

Manière de séparer l'acide sulfurique de l'acide sélénique. — Lorsque ces deux acides sont ensemble, à l'état soit de liberté, soit de sels, on ne peut les séparer l'un de l'autre qu'en prenant leur dissolution concentrée, ou, si les sels sont secs, en les dissolvant dans une petite quantité d'eau, y ajoutant de l'acide hydrochlorique, et faisant bouillir le tout jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus l'odeur du chlore, et que tout l'acide sélénique soit complètement transformé en acide sélénieux, on peut alors séparer celui-ci de l'acide sulfurique par le procédé qui vient d'être indiqué.

A l'égard des sels insolubles dans l'eau et les acides, la séparation pourrait s'opérer de la même manière, par l'ébullition avec de l'acide hydrochlorique. Comme cependant il est très-difficile de réduire l'acide sélénique en acide sélénieux, dans ces sels insolubles, on doit préférer de fondre les combinaisons insolubles dans les acides avec un carbonate alcalin, comme je l'ai indiqué à la page 343. L'acide sélénique est plus facile à transformer en acide sélénieux au moyen de l'acide hydrochlorique, dans la liqueur qui a été séparée par la filtration des carbonates insolubles produits, et qui renferme du sulfate et du séléniate alcalin avec l'excès du carbonate employé.

Manière de séparer l'acide sulfurique de l'acide arsenieux et de l'acide arsenique. — Quand les acides existent à l'état de liberté, ou sous la forme de sels, on ajoute de l'acide hydrochlorique à leur dissolution, et on y verse ensuite une dissolution d'un sel barytique. S'ils sont insolubles dans l'eau, on les dissout par de l'acide hydrochlorique, ou, en certaines circonstances, par de l'acide nitrique, et l'on verse une dissolution d'un sel barytique dans la liqueur acide,

après l'avoir étendue d'eau. Le seul acide sulfurique se précipite par là à l'état de sulfate barytique : l'arséniate et l'arsénite barytiques restent dissous dans l'acide libre. On détermine ensuite les quantités de ces acides en les précipitant à l'état de sulfure d'arsenic, par le moyen du gaz sulfide hydrique. Si l'on veut déterminer ces acides d'après la méthode de *Berthier* (p. 323), il faut commencer par débarrasser la liqueur de la baryte qui a pu y être mise en excès : à cet effet, on y verse de l'acide sulfurique étendu.

Manière de séparer l'acide sulfurique de l'acide chromique. — La meilleure manière de séparer l'acide sulfurique de l'acide chromique et les sulfates des chromates, consiste à traiter la combinaison comme celle d'acide sulfurique et d'acide sélénique, et à opérer de la manière suivante. On dissout la combinaison dans un peu d'eau, et après avoir ajouté une suffisante quantité d'acide hydrochlorique, on fait bouillir la liqueur avec ménagement jusqu'à ce que l'odeur du chlore ne s'aperçoive plus, ensuite on l'étend d'eau. On peut alors précipiter l'oxide chromique qui s'est formé, par l'ammoniaque. On filtre la liqueur, on l'acidifie en y versant de l'acide hydrochlorique, et on en précipite l'acide sulfurique, à l'état de sulfate barytique, par la dissolution d'un sel barytique. On peut aussi procéder en sens inverse, c'est-à-dire précipiter d'abord l'acide sulfurique par un sel barytique, et ensuite l'oxide chromique par l'ammoniaque; cependant il faut avoir soin, dans ce dernier cas, avant d'opérer la seconde précipitation, d'enlever l'excès de baryte existant dans la liqueur, par le moyen de l'acide sulfurique.

On ne doit pas ajouter d'alcool à l'acide hydrochlorique pour accélérer la réduction de l'acide chromique en oxide chromique, parce qu'alors la totalité de l'acide sulfurique ne pourrait point être précipitée à l'état de sulfate barytique.

C'est également au moyen de l'ébullition avec l'acide hydrochlorique qu'on opère la séparation des deux acides dans celles de leurs combinaisons que ni l'eau ni les acides ne dissolvent. Cependant il est nécessaire d'employer ces combinaisons réduites en poudre très fine, ou même atténuées par la lévigation, car, à défaut de cette précaution, le sulfate qui reste sans se dissoudre pourrait retenir une certaine quantité de chromate non décomposé, qui le colorerait.

On pourrait aussi fondre la combinaison insoluble avec du carbonate alcalin, et déterminer les deux acides par une méthode semblable à celle qu'on emploie pour les sulfates et les séléniates insolubles (p. 344).

Détermination de l'acide sulfureux dans les sulfites. — La meilleure manière d'analyser les combinaisons de l'acide sulfureux avec des bases, consiste à les oxider et à les convertir en sulfates, qu'on traite ensuite d'après les méthodes qui ont été exposées précédemment. Il faut cependant user de circonspection lorsqu'on oxide ces combinaisons. Lorsqu'on en a une dissolution concentrée, il est nécessaire d'y ajouter de l'acide nitrique fort ou de l'eau régale, et de faire digérer le tout pendant long-temps à la chaleur, afin que l'acide sulfureux soit complètement oxidé. Pour prévenir le moindre dégagement de gaz acide sulfureux, il est bon aussi de chauffer la dissolution avant d'y ajouter l'acide nitrique fort. Ce qu'il y a de mieux à faire ici, c'est de prendre de l'acide nitrique fumant. Cependant si la dissolution des sulfites est étendue, ou si l'acide sulfureux existe à l'état de liberté dans une liqueur, on ne peut pas bien l'oxider par l'acide nitrique. Il est préférable alors de faire passer un courant de chlore gazeux à travers la dissolution, jusqu'à ce que la conversion en acide sulfurique soit complète. On ne peut se dispenser, après avoir saturé la liqueur de chlore à froid, de la chauffer, et de continuer encore pendant quelque temps à y faire arriver du chlore gazeux. On le précipite ensuite par la dissolution d'un sel barytique, et d'après la quantité de sulfate barytique qu'on obtient, on calcule celle de l'acide sulfureux.

Lorsque les sulfites qu'on se propose d'analyser sont à l'état sec, on les met dans un flacon bouché à l'émeri, et on les y oxide par l'acide nitrique fumant, en procédant de la même manière qu'il a été prescrit précédemment de le faire pour l'oxidation des sulfures. Le sulfite étant oxidé, si la base n'est point volatile, et si le sel était neutre, on peut faire rougir la masse oxidée dans un creuset de platine : il reste un sulfate neutre.

Les sulfites solides s'oxident mieux quand on les fait rougir avec du nitrate potassique que quand on les traite par l'acide nitrique fumant. On pèse une certaine quantité du sel qu'on veut analyser, on le pulvérise, on mêle la poudre avec quatre à cinq fois son poids de nitrate potassique, et l'on met encore un peu de nitre sur le mélange, on chauffe le tout peu à peu, dans un creuset de porcelaine, jusqu'à ce qu'il entre en fusion, l'acide sulfureux se transforme en acide sulfurique, avec dégagement d'acide nitreux. Si le nitrate potassique a été mêlé avec une quantité égale à la sienne de carbonate potassique ou sodique, on peut chauffer le mélange dans un creuset de platine, sur la lampe à esprit-de-vin. On verse sur la masse refroidie de l'eau, dans laquelle elle se dissout si elle ne contient point de bases qui, avec l'acide sulfurique, forment des combinaisons insolubles. On sursature ensuite la dissolution avec de l'acide hydrochlorique, on précipite l'acide sulfurique par une dissolution de chlorure barytique, et d'après la quantité qu'on obtient de cet acide, on calcule celle de l'acide sulfureux.

On peut, au lieu de nitrate potassique, employer le chlorate potassique. Il est bon de le mêler avec du carbonate potassique ou sodique, et de réunir ensuite ce mélange avec le sulfite qu'on veut analyser. Le mélange est chauffé jusqu'au rouge cerise dans un creuset de platine, après quoi la masse rougie est traitée de même

que celle qui a été fondue avec du nitre.

Détermination de l'acide hyposulfurique et de ses sels. — Si cet acide ou ses sels se trouvent dans des dissolutions concentrées, on a recours à de l'acide nitrique fort, pour les oxider, comme l'on fait à l'égard des sulfites. Il faut employer ici la chaleur, parce que l'oxidation ne s'opère point à froid. On peut aussi oxider la dissolution par du gaz chlore qu'on y fait passer tandis qu'on la chauffe. L'acide sulfurique provenant de l'oxidation de l'acide hyposulfurique est précipité par une dissolution d'un sel barytique, et d'après sa quantité on calcule celle de l'acide hyposulfurique.

Lorsqu'on analyse des hyposulfates neutres et secs, en les oxidant par le moyen de l'acide nitrique fumant, il ne faut pas évaporer la masse jusqu'à siccité, et faire rougir le résidu sec, car cette oxidation donne naissance à des bisulfates ou à des sulfates neutres et à un excès d'acide sulfurique. On doit donc étendre d'eau la masse qui a été oxidée par l'acide nitrique, et déterminer, au moyen de la dissolution d'un sel barytique, la quantité d'acide sulfurique qui a été obtenue de cette manière.

La conversion en acide sulfurique de l'acide hyposulfurique engagé dans des combinaisons, peut, comme l'oxidation des sulfites, s'obtenir en fondant les hyposulfates dans un creuset de platine, avec du nitrate ou du chlorate potassique qui a été mêlé avec du carbonate potassique ou sodique. La masse rougie est ensuite traitée comme celle qui résulte des sulfites oxidés par les mêmes moyens. Cependant l'oxidation des hyposulfates exige plus de circonspection que celle des sulfites, parce que la réaction est un peu plus vive.

On peut aussi, pour analyser les hyposulfates secs, en faire rougir une certaine quantité dont le poids soit connu. Après l'opération, il reste un sulfate neutre, dont on détermine la quantité, du gaz acide sulfureux et de l'eau de cristallisation se dégagent pendant sa durée. L'acide sulfurique qui existe dans le sulfate contient moitié plus de soufre que l'acide hyposulfurique de l'hyposulfate. On calcule d'après cela la quantité de ce dernier acide, qui fait aussi connaître celle de l'eau de cristallisation.

Détermination de l'acide hyposulfureux et de ses sels. — Lorsqu'on a des hyposulfites sous forme solide à analyser, il faut, comme dans le cas des hyposulfates secs, les oxider, avec la circonspection convenable, par le moyen de l'acide nitrique fumant. On étend d'eau la masse oxidée. Si un peu de soufre a été mis en liberté, on le réunit sur un filtre, et on le détermine à part. Une dissolution d'un sel barytique versée ensuite dans la liqueur, en précipite l'acide sulfurique, d'après la quantité duquel on calcule celle de l'acide hyposulfureux.

Si l'oxidation d'un hyposulfite doit être exécutée au moyen de la fusion avec du nitrate ou du chlorate potassique, il faut procéder d'une manière plus circonspecte que quand on traite les sulfites et les hyposulfates par ces sels, car la réaction est beaucoup plus vive ici. Le nitrate ou chlorate potassique, auquel on a ajouté du carbonate potassique ou sodique, est mêlé intimement avec l'hyposulfite, dans un creuset de platine, et l'on met encore par dessus le mélange une couche du sel destiné à produire l'oxidation. Après la fusion, on traite la masse par l'eau, l'acide hydrochlorique et une dissolution de chlorure barytique, absolument de même qu'on fait à l'égard des sulfites et des hyposulfates qui ont été fondus avec ces sels.

Cependant lorsqu'un hyposulfite est contenu dans une dissolution, ni l'acide nitrique, ni l'eau régale, ni même le chlore gazeux ne peuvent convertir sûrement et sans perte l'acide hyposulfureux en acide sulfurique. Les acides libres qu'on verse dans les dissolutions des hyposulfites transforment l'acide hyposulfureux en acide sulfureux et en soufre qui se dépose; un laps de temps assez long s'écoule avant que cette décomposition soit achevée, mais il y a toujours à craindre, même en opérant avec du chlore gazeux, qu'un peu d'acide sulfureux ne se volatilise, et cet accident est surtout à redouter quand le courant de gaz chlore marche avec trop de lenteur. C'est pourquoi on doit préférer une autre méthode pour déterminer l'acide hyposulfureux dans ces dissolutions neutres.

La meilleure manière de s'y prendre est celle qui suit. On mêle la dissolution de l'hyposulfite avec une dissolution de nitrate argentique neutre, en ayant soin de mettre un assez grand excès de cette dernière. On chauffe ensuite le tout. L'acide hyposulfureux se décompose : la moitié de son soufre, s'appropriant l'oxigène de tout l'acide et celui de la portion argentique qui est décomposée se convertit en acide sulfurique, qui reste dans la dissolution, à l'état de sulfate argentique, l'autre moitié du soufre se combine avec l'argent réduit, et se précipite sous la forme de sulfure d'argent noir. On réunit ce sulfure sur un filtre, et on le lave bien, de préférence avec de l'eau chaude, parce que le sulfate argentique est peu soluble. On prend une dissolution de nitrate barytique, qui doit être exempte de chlorure barytique, on la verse dans la liqueur filtrée, et on précipite, à l'état de sulfate barytique, l'acide sulfurique, d'après la quantité duquel on peut déjà calculer celle de l'acide hyposulfureux, puisque l'acide sulfurique qui s'est produit dans le cours de l'opération contient la moitié du soufre qui existait dans la totalité de l'hyposulfite. On pourrait de même évaluer la quantité de l'acide hyposulfureux d'après celle du sulfure d'argent, puisque ce corps contient la moitié de son soufre.

Dans cette méthode d'analyse, il est nécessaire que la dissolution de nitrate argentique dont on fait usage soit étendue, afin que l'acide nitrique mis en liberté ne puisse point exercer d'action oxidante sur le sulfure d'argent produit. Il importe d'autant plus de prendre cette précaution que, pour accélérer la décomposition, on est

obligé de chauffer le tout. Or, si l'acide nitrique, mis en liberté, venait à abandonner de l'oxygène, la quantité de l'acide sulfurique augmenterait dans la dissolution. Si la liqueur contient un chlorure métallique, le sulfure d'argent qui se produit est mêlé avec du chlorure argentique, on est donc alors obligé d'employer une plus grande quantité de dissolution de nitrate argentique, puisque celle-ci doit être en excès.

Manière de séparer les hyposulfites des sulfures métalliques. — Des combinaisons d'hyposulfites et de sulfures métalliques ont lieu quand on fond du soufre avec un hydrate alcalin, ou qu'on le fait bouillir avec la dissolution d'un alcali. Lorsqu'il s'agit d'en faire l'analyse, si elles sont à l'état de dissolution, on introduit la liqueur dans un flacon bouché à l'émeri, où elle puisse être garantie du contact de l'air, et on l'y mêle avec un sel zincique neutre. Il se précipite, aux dépens du sulfure métallique dissous, un sulfure de zinc blanc, qu'on recueille sur un filtre, dès qu'il s'est complétement déposé, et qu'on lave avec peu d'eau. On ne doit pas employer pour le laver de l'eau à laquelle on ait ajouté un peu de sulfhydrate ammonique. C'est pourquoi il importe d'exécuter le lavage avec une grande promptitude, et, pendant sa durée, de mettre autant que possible le précipité à l'abri du contact de l'air. Après que ce précipité est lavé, on l'oxide au moyen de l'acide nitrique fumant, on détermine la quantité d'acide sulfurique qui se produit par là, et, d'après cette quantité, on calcule celle du soufre existant dans le sulfure métallique dissous. A la liqueur séparée du sulfure de zinc par la filtration, on ajoute une dissolution étendue de nitrate argentique, on chauffe le tout, et on détermine la quantité de l'acide hyposulfureux, en s'y prenant comme il a été dit plus haut. Prenant ensuite la liqueur qui a été séparée du sulfure d'argent par la filtration, on mêle encore une nouvelle dissolution d'un poids quelconque de la combinaison, on détermine la quantité de l'alcali dont une partie était contenue dans cette dernière à l'état de sulfure métallique.

Il ne faut pas, au lieu de sel zincique, prendre un sel cuivrique ou plombique, quoique les sulfures métalliques produits par ceux-ci soient plus faciles à laver avec de l'eau pure que le sulfure de zinc, car l'oxide cuivrique décompose l'acide hyposulfureux, et l'oxide plombique forme avec lui un sel qui est peu soluble. On ne doit pas non plus prendre pour sel zincique le sulfate ou le chlorure zincique, parce qu'alors la détermination de l'acide hyposulfureux présenterait quelques difficultés. C'est donc du nitrate neutre ou de l'acétate zincique qu'on doit faire choix.

L'analyse des combinaisons d'hyposulfites et de sulfures métalliques peut se faire aussi en ajoutant à la dissolution de ces composés un excès d'une dissolution étendue de nitrate argentique, et faisant chauffer le tout jusqu'à ce que la décomposition de l'acide hyposulfureux soit complète. Après avoir séparé le sulfure d'argent par la filtration, on précipite l'acide sulfurique produit par la décomposition de l'acide hyposulfureux en versant une dissolution de nitrate barytique dans la liqueur filtrée. La quantité de sulfate barytique qu'on obtient sert à calculer celle d'acide hyposulfureux qui existe dans la combinaison, puisque la quantité de soufre contenue dans cet acide est double de celle que renferme le sulfate barytique. Le sulfure d'argent qu'on a obtenu est ensuite oxidé avec de l'acide nitrique fumant qui soit exempt d'acide hydrochlorique, et après avoir ajouté une quantité d'eau convenable, on précipite la liqueur par le moyen d'une dissolution de nitrate barytique. On déduit du sulfate barytique qui se forme ainsi, une quantité de soufre égale à celle qu'on avait précédemment obtenue par la détermination de l'acide hyposulfureux, le soufre du sulfate barytique restant est celui du sulfure métallique contenu dans la combinaison.

Détermination des quantités des acides de soufre quand il s'en trouve plusieurs ensemble. — Lorsque une dissolution contient plusieurs acides du soufre, et qu'on veut en déterminer les quantités, on emploie pour cela des méthodes différentes.

Si une liqueur contient de l'acide sulfurique et de l'acide hyposulfurique, tous deux à l'état de liberté, la meilleure manière de déterminer la quantité de chaque acide est la suivante : On ajoute à cette liqueur une dissolution d'hydrate barytique en excès, et d'après le poids du sulfate barytique, pendant la filtration duquel il faut éviter le contact de l'air, on détermine la quantité de l'acide sulfurique. On fait ensuite passer un courant de gaz acide carbonique à travers la liqueur, puis on la chauffe pour précipiter ainsi l'excès qu'on a mis de baryte, ou bien on évapore lentement la dissolution jusqu'à siccité, opération pendant laquelle la baryte libre se combine avec de l'acide carbonique, de sorte que, quand on vient à redissoudre la masse dans de l'eau, cette terre ne se dissout plus. Dans les deux cas, on sépare le carbonate barytique par la filtration, et on ajoute de l'acide sulfurique à la liqueur filtrée, jusqu'à ce qu'il ne s'y forme plus de précipité de sulfate barytique, on détermine alors la quantité de baryte contenue dans le sulfate qui s'est précipité, et l'on calcule celle d'acide hyposulfurique qui est nécessaire pour la saturer.

L'analyse s'exécute de la même manière lorsque la liqueur contient, outre de l'acide sulfurique, la combinaison de carbure hydrique avec l'acide sulfurique qui porte le nom d'acide sulfovinique, et qui se rapproche de l'acide hyposulfurique quant à ses propriétés.

Cependant, si les acides sulfurique et hyposulfurique sont combinés avec des bases, et qu'il faille déterminer la quantité de chacun, le mieux est d'analyser deux portions de la combinaison. On détermine la quantité de l'acide sulfurique dans l'une, par les procédés ordinaires,

c'est-à-dire en ajoutant à la liqueur la dissolution d'un sel barytique, et calculant, d'après le poids du sulfate barytique qui se produit, la quantité d'acide sulfurique qu'elle contient. Quant à l'autre portion de la combinaison, on la traite par l'acide nitrique, par l'eau régale, par le nitrate potassique, ou par le chlorate potassique, afin d'y transformer l'acide hyposulfurique en acide sulfurique, comme je l'ai dit précédemment. Lorsque l'opération est achevée, on précipite l'acide sulfurique par le moyen d'un sel barytique, et on en détermine la quantité. La différence entre les deux quantités d'acide sulfurique qu'on obtient dans les deux expériences, indique la quantité d'acide sulfurique qui a été produite par l'oxidation de l'acide hyposulfurique, ce qui permet de calculer aisément à combien s'élevait ce dernier.

Lorsqu'une combinaison contient des sulfates et des sulfites, les quantités des deux acides peuvent être déterminées de la même manière, seulement, pour déterminer l'acide sulfurique, il faut, avant de le précipiter, acidifier la dissolution en y ajoutant de l'acide hydrochlorique.

Quand, au contraire, des sulfates et des hyposulfites existent ensemble dans une combinaison, la méthode qui vient d'être décrite conduit plus difficilement à la détermination des quantités des deux acides que lorsqu'il s'agit des mélanges de sulfates avec des hyposulfates et des sulfites. En effet, si la dissolution est neutre, et qu'on y verse une dissolution de chlorure barytique, en même temps que le sulfate barytique, il se précipite aussi de l'hyposulfite barytique, qui est peu soluble, mais dont cependant on parvient à débarrasser complètement le sulfate par un lavage à grande eau. Il ne faut pas ajouter d'acide libre dans la vue de dissoudre l'hyposulfite barytique, parce qu'alors l'acide de ce sel serait décomposé en acide sulfureux et en soufre.

Une méthode plus facile, pour déterminer les acides dans les combinaisons de sulfates avec des hyposulfites est celle-ci. A la dissolution on en ajoute une étendue de nitrate argentique, et on chauffe le tout jusqu'à ce que l'acide hyposulfureux soit décomposé. On réunit sur un filtre pesé le sulfure d'argent qui s'est produit, on le fait sécher, et on en détermine la quantité, d'après laquelle on détermine celle du soufre contenu dans l'acide hyposulfureux, ou bien on l'oxide au moyen de l'acide nitrique fumant, qui doit être exempt d'acide hydrochlorique, on détermine la quantité de l'acide sulfurique produit par l'oxidation, et on calcule d'après cela celle de l'acide hyposulfureux. La liqueur séparée du sulfure d'argent par la filtration, est précipitée par une dissolution de nitrate barytique. La quantité de sulfate barytique qui se produit sert à calculer celle de l'acide sulfurique. On déduit de cette dernière la quantité du même acide qui a été produite par l'oxidation de l'acide hyposulfureux, et dont la proportion de soufre est la même que celle qui existe dans le sulfure d'argent obtenu, le reste indique la quantité d'acide sulfurique contenu dans le sulfate qui faisait partie de la combinaison.

XLII. PHOSPHORE.

Détermination de l'acide phosphorique. — L'acide phosphorique peut être déterminé quantitativement de la même manière que l'acide arsenique, quand il se trouve dissous dans une liqueur qui ne contient, avec lui, que de l'acide nitrique. On ajoute à la dissolution un poids connu d'oxide plombique pur et récemment calciné, puis on évapore jusqu'à siccité, et on fait rougir le résidu dans une petite capsule de platine tarée. On trouve ensuite la quantité de l'acide phosphorique sec, en déduisant du poids de la masse rougie celui de l'oxide plombique qu'on a ajouté.

La détermination de l'acide phosphorique exige également qu'il n'y ait pas dans la dissolution d'acide susceptible de former avec l'oxide plombique un sel qui ne soit point converti en oxide plombique pur par la calcination.

La détermination quantitative de l'acide phosphorique, peut encore être obtenue au moyen du fer métallique, d'après la méthode que *Berthier* a fait connaître pour l'acide arsenique, et dont j'ai donné la description détaillée p. 322. Cette méthode a l'avantage de pouvoir être employée dans plusieurs cas où il est impraticable de déterminer l'acide phosphorique à l'aide de l'oxide plombique : car, lorsqu'on l'emploie, il n'y a pas d'inconvénient à ce que la liqueur contienne, non-seulement de l'acide nitrique, mais encore de l'acide hydrochlorique, de l'acide sulfurique et même des alcalis fixes. Comme l'acide phosphorique ne saurait être, à l'instar de l'acide arsenique, déterminé quantitativement au moyen du gaz sulfide hydrique, la méthode de *Berthier* peut rendre plus de services pour la détermination de l'acide phosphorique que pour celle de l'acide arsenique. On emploie un peu moins d'une partie de fer métallique pour deux parties d'acide phosphorique qu'on soupçonne dans la liqueur. Comme dans la détermination de l'acide arsenique, de même aussi dans celle de l'acide phosphorique un excès d'oxide ferrique, loin d'être nuisible, est au contraire avantageux. Quand on met trop peu de dissolution ferrique dans la liqueur, pour qu'il puisse se former du sous-phosphate ferrique, l'ammoniaque dissout du phosphate ferrique.

Lorsque l'acide phosphorique contenu dans une dissolution acide est exempt de bases, et à plus forte raison lorsqu'il est combiné, dans une pareille dissolution, avec des terres et des oxides métalliques, on ne peut le déterminer quantitativement, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésique, en sursaturant la dissolution par l'ammoniaque, et en y ajoutant ensuite une dissolution de sulfate magnésique, mêlée préalablement avec une suffisante quantité d'hydro-

chlorure d'ammonique, pour que l'ammoniaque n'y occasionne point de précipité. Si la dissolution acide contient réellement de l'acide phosphorique, il se précipite bien par ce moyen du phosphate ammoniaco-magnésique, mais ce sel n'étant insoluble que lorsque la liqueur contient un excès de phosphates, il ne se sépare pas complétement quand le sel magnésique y prédomine. Par conséquent, quelque convenable que soit la méthode de déterminer quantitativement la magnésie par la dissolution d'un phosphate alcalin mêlée avec de l'ammoniaque (p. 242), on ne peut réciproquement employer un sel magnésique à la détermination de l'acide phosphorique, car les résultats obtenus de cette manière s'écartent beaucoup de la vérité. Cependant, ainsi que je l'ai déjà rapporté dans la première partie de cet ouvrage, un sel magnésique est très-propre, dans des analyses qualitatives, à faire découvrir la présence de l'acide phosphorique, surtout lorsque la liqueur d'essai contient en même temps de l'acide sulfurique.

On rencontre quelquefois les plus grandes difficultés à séparer l'acide phosphorique d'autres substances. La manière la plus exacte d'en déterminer la quantité, dans l'analyse des phosphates, consiste à prendre un poids quelconque de la combinaison, à y déterminer seulement la quantité des bases ou des substances qui sont combinées avec l'acide phosphorique, et à considérer la perte comme représentant ce dernier.

Détermination des acides phosphoreux et hypophosphoreux. — Les acides phosphoreux et hypophosphoreux peuvent être déterminés quantitativement, dans une liqueur, par une méthode analogue à celle qu'on emploie pour l'acide phosphorique. A la dissolution on ajoute un poids connu d'oxide plombique, et en même temps autant d'acide nitrique qu'il en faut pour faire passer l'acide phosphoreux ou l'acide hypophosphoreux à un degré plus élevé d'oxidation. Lorsque ensuite on a réduit le tout à un très-faible volume par l'évaporation, on le verse dans une petite capsule de platine tarée, où on l'évapore jusqu'à siccité, puis on fait rougir la masse sèche, et on en détermine le poids. Le résidu consiste en acide phosphorique et oxide plombique. Si l'on en déduit le poids de l'oxide plombique dont on s'est servi, on apprend combien il contient d'acide phosphorique, d'après le poids duquel on calcule ensuite la quantité des acides phosphoreux et hypophosphoreux.

C'est principalement le nitrate plombique produit dans le cours de l'opération qui complète l'oxidation de l'acide phosphoreux et de l'acide hypophosphoreux pendant la calcination du résidu. Il faut procéder avec ménagement à cette calcination, car la masse se boursoufle, d'où pourrait aisément résulter une perte. La conduite imprudente de la chaleur pourrait aussi entraîner une perte dans le cas où l'on aurait employé une trop grande quantité d'oxide plombique, parce qu'alors il se serait formé trop de nitrate plombique, qui décrépiterait fortement avant de se décomposer.

Les acides phosphoreux et hypophosphoreux ne peuvent être convertis en acide phosphorique, par l'acide nitrique, que dans une dissolution très-concentrée et avec le secours de la chaleur. C'est pourquoi, lorsqu'on veut les déterminer quantitativement au moyen du fer métallique, d'après la méthode de *Berthier*, il faut, après avoir ajouté de l'acide nitrique, évaporer la liqueur jusqu'à ce qu'elle soit réduite à un petit volume. Cependant il peut aisément arriver qu'un peu de l'acide phosphorique qui est produit se volatilise par l'action de la chaleur. Cet effet n'a pas lieu lorsque, indépendamment de l'acide nitrique, on ajoute encore du nitrate potassique à la liqueur, et qu'on évapore le tout jusqu'à siccité. On peut alors dissoudre dans l'eau la masse oxidée, la sursaturer avec de l'acide nitrique ou de l'acide hydrochlorique, et déterminer, au moyen du fer, l'acide phosphorique qui a été produit.

Il est à propos, quand on détermine les acides phosphoreux et hypophosphoreux, de n'employer cette méthode qu'autant qu'il y a dans la liqueur de l'acide hydrochlorique, de l'acide sulfurique ou des alcalis, auquel cas on ne saurait mettre en usage celle qui consiste à déterminer ces acides par le moyen de l'oxide plombique. Du reste, cette dernière méthode est préférable en l'absence des substances que je viens d'énumérer.

Manière de séparer l'acide phosphorique de l'acide sulfurique. — On sépare très-exactement l'acide phosphorique de l'acide sulfurique à l'aide de la dissolution d'un sel barytique, qui, mise en excès, ne précipite d'une dissolution acide que du sulfate barytique, tandis que du phosphate barytique reste dissous dans la liqueur. D'après le poids du sulfate barytique, on calcule la quantité de l'acide sulfurique qu'il contient. On peut bien ensuite déterminer, dans la liqueur filtrée, la quantité de l'acide phosphorique, en saturant la dissolution avec de l'ammoniaque, qui précipite du phosphate barytique, mais cette méthode ne procure pas un résultat fort exact. Le phosphate barytique n'est pas complétement précipité par la sursaturation au moyen de l'ammoniaque, il reste toujours en dissolution une quantité d'autant plus considérable de ce sel, que la liqueur est plus acide, parce qu'alors il se forme davantage de sel ammonique, qui dissout un peu de phosphate barytique. La quantité de phosphate barytique qui ne se précipite point est surtout assez grande lorsque la dissolution contenait de l'acide hydrochlorique libre. Le phosphate barytique est tellement soluble dans une dissolution de chlorure ammonique, qu'une solution de chlorure barytique ajoutée à une solution

d'acide phosphorique contenant beaucoup d'acide hydrochlorique, et sursaturée ensuite avec de l'ammoniaque, ne précipite souvent pas la moindre trace de phosphate barytique. En pareil cas, le meilleur moyen auquel on puisse recourir pour déterminer quantitativement l'acide phosphorique dans la liqueur, après avoir enlevé l'acide sulfurique, est le fer employé d'après la méthode de *Berthier*, mais alors il faut avoir soin de débarrasser la dissolution de traces du sel barytique qu'elle contient, en y versant de l'acide sulfurique étendu.

Manière de séparer l'acide phosphorique des acides de l'arsenic, de ceux du sélénium et de l'acide tellurique. — On sépare très-bien l'acide phosphorique des acides de l'arsenic par le moyen du gaz sulfide hydrique, qui, dirigé à travers la liqueur acide, ne précipite que les acides de l'arsenic à l'état de sulfure d'arsenic, tandis qu'il n'exerce aucune action sur l'acide phosphorique. On détermine alors la quantité de l'acide arsenique d'après le poids du sulfure d'arsenic qu'on a obtenu, en suivant la marche qui a été tracée précédemment, p. 322. Si l'on veut déterminer la quantité de l'acide phosphorique dans la liqueur séparée du sulfure d'arsenic par la filtration, on peut le faire à l'aide de l'oxide plombique, ainsi que je l'ai dit plus haut. Cependant on conçoit qu'il ne faut pas que la dissolution contienne alors autre chose que de l'acide nitrique, et qu'il ne doit pas s'y trouver d'acides susceptibles de former avec l'oxide plombique des sels qui puissent résister à l'action du feu. Il faut avoir soin aussi de faire préalablement disparaître jusqu'à la moindre trace de sulfide hydrique qu'elle pourrait tenir en dissolution. Cependant la détermination de l'acide phosphorique, en pareil cas, s'exécute mieux par le fer métallique que par l'oxide plombique, parce que la réaction entre le sulfide hydrique et l'acide nitrique produit un peu d'acide sulfurique dont la présence rend incertaine la détermination de l'acide phosphorique au moyen de l'oxide plombique.

La méthode qui sert à séparer l'acide phosphorique des acides de l'arsenic pourrait être employée aussi pour le dégager de l'acide tellurique et de l'acide sélénieux, si ces substances se trouvaient avec lui dans une combinaison. Cependant la séparation s'obtiendrait bien mieux alors par le moyen de l'acide sulfureux. L'acide sélénique peut être séparé de l'acide phosphorique par le même procédé que celui auquel on a recours pour séparer ce dernier de l'acide sulfurique, c'est-à-dire à l'aide d'une dissolution d'un sel barytique. Il faudrait choisir pour cela le nitrate barytique. Mais si de l'acide hydrochlorique a été ajouté à la dissolution, on doit chauffer le tout avec un excès de cet acide, afin de convertir l'acide sélénique en acide sélénieux, qu'on précipite ensuite par l'acide sulfureux.

Manière de séparer l'acide phosphorique des oxides d'antimoine, d'étain, d'or, de mercure, de cuivre, de bismuth, de plomb et de cadmium. — Quand de l'acide phosphorique est combiné avec ces oxides, on prend une certaine quantité de la combinaison, on la pèse, et on la dissout dans un acide, la plupart du temps on fait choix pour cela de l'acide hydrochlorique; les seuls cas où l'on ne puisse l'employer sont ceux où la combinaison contient soit de l'oxide plombique, soit de l'oxide argentique. On étend d'eau la dissolution, et on précipite l'oxide par un courant de gaz sulfide hydrique. Le sulfure métallique qu'on a obtenu est traité d'après les méthodes décrites précédemment, et on détermine la quantité de l'oxide. Le mieux est de déduire la quantité d'acide phosphorique de la perte; du reste, on peut aussi déterminer cet acide au moyen du fer, après avoir fait disparaître jusqu'aux moindres traces de sulfide hydrique.

Lorsque l'acide phosphorique est combiné avec de l'oxide argentique ou de l'oxide plombique, on peut procéder d'une autre manière, en dissout la combinaison dans de l'acide nitrique, qui seul alors peut être employé, et on précipite l'oxide argentique de la dissolution par l'acide hydrochlorique. D'après la quantité qu'on obtient de chlorure argentique, on calcule celle de l'oxide argentique, qui fait connaître aussi celle de l'acide phosphorique, à moins qu'on ne veuille encore déterminer cette dernière au moyen du fer.

S'il y a de l'oxide plombique dans la dissolution nitrique, on le précipite par l'acide sulfurique, et on ajoute de l'alcool à la liqueur; le sulfate plombique se sépare alors d'une manière complète, parce qu'il est absolument insoluble dans une liqueur spiritueuse. On le lave avec de l'alcool. D'après le poids du sulfate plombique qui a été obtenu, on calcule celui de l'oxide plombique, et la quantité de l'acide phosphorique se déduit ensuite de la perte.

Manière de séparer l'acide phosphorique de l'acide arsenique et des oxides qui viennent d'être nommés. — Lorsque une substance qu'on veut analyser est composée d'acide phosphorique, d'acide arsenique et d'un des oxides précédemment désignés, que le gaz sulfide hydrique précipite complétement d'une dissolution acide, combinaisons qui existent dans la nature, et où les acides phosphorique et arsenique, qui sont isomorphes, peuvent se substituer l'un à l'autre dans les proportions les plus variées, deux méthodes différentes se présentent pour exécuter l'analyse. On dissout la combinaison dans un acide, la plupart du temps on prend de l'acide hydrochlorique, mais dans certains cas l'acide nitrique convient mieux. L'une des méthodes consiste à étendre la dissolution d'une suffisante quantité d'eau, et à précipiter l'oxide métallique, sous la forme de sulfure métallique, par le moyen du gaz sulfide hydrique. On sépare ensuite le sulfure d'arsenic et le sulfure métallique l'un de l'autre, et l'on détermine la quantité tant de l'acide arsenique que de l'oxide métallique. Suivant l'autre méthode, on sursature la dissolution acide avec

de l'ammoniaque, et l'on y ajoute du sulfhydrate ammonique en quantité suffisante pour précipiter seulement l'oxide métallique à l'état de sulfure métallique ; puis, après avoir filtré la liqueur, on en précipite le sulfure d'arsenic par l'acide hydrochlorique étendu ou par l'acide acétique. Il faut, dans ce cas, que la substance ne contienne point d'oxides d'antimoine et d'étain, parce que les sulfures de ces deux métaux sont, comme celui d'arsenic, solubles dans un excès de sulfhydrate ammonique. Ayant déjà précédemment fait connaître les précautions qu'on ne doit pas négliger de prendre dans des analyses de ce genre, je puis me dispenser de les rapporter ici. Après qu'on a trouvé la quantité de l'acide arsenique et celle de l'oxide métallique, on calcule d'après la perte la quantité de l'acide phosphorique, qui n'éprouve aucun changement de la part ni du gaz sulfide hydrique, ni du sulfhydrate ammonique.

La marche de l'analyse est la même quand la combinaison se compose d'acide phosphorique, d'acide arsenieux et d'un des oxides métalliques qui ont été désignés.

Manière de séparer l'acide phosphorique des oxides de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse. — Lorsque l'acide phosphorique est combiné avec ces oxides métalliques, la meilleure méthode pour analyser la combinaison est celle qui suit. On en prend une certaine quantité, que l'on pèse, et on la dissout dans un acide ; l'acide hydrochlorique est celui qui convient le mieux pour cela ; on sursature la dissolution avec de l'ammoniaque, et l'on précipite ensuite les oxides, à l'état de sulfures métalliques, par le sulfhydrate ammonique. Quand on sature la dissolution hydrochlorique de ces phosphates métalliques avec de l'ammoniaque, le phosphate se précipite d'abord, mais quelquefois il se redissout dans l'excès d'ammoniaque. Cependant, lors même que le phosphate reste précipité, il se décompose d'une manière complète par la digestion avec le sulfhydrate ammonique, de sorte que le sulfure métallique mis en évidence est tout à fait exempt d'acide phosphorique. D'après la quantité de sulfure métallique qu'on obtient ainsi, on détermine celle de l'oxide métallique qui existait dans la combinaison, en suivant les méthodes qui ont été décrites précédemment ; ensuite la perte indique la quantité de l'acide phosphorique.

On peut analyser aussi de la même manière les combinaisons de l'acide phosphorique avec les oxides de cadmium, du plomb, du bismuth, du cuivre, de l'argent et du mercure. Mais il ne conviendrait pas d'appliquer la même méthode aux combinaisons de l'acide phosphorique avec les oxides plombique et argentique ; celles que j'ai indiquées précédemment pour arriver à la détermination quantitative de ces composés étant plus simples.

Manière de séparer l'acide phosphorique des oxides d'urane et de nickel. — Les combinaisons de l'acide phosphorique avec les oxides métalliques qui, comme ceux d'urane et de nickel, ne peuvent point être précipités d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique, et ne le sont pas bien d'une dissolution ammoniacale par le sulfhydrate ammonique, offrent plus de difficultés à l'analyse. On pourrait bien dissoudre dans de l'acide hydrochlorique la combinaison de l'acide phosphorique avec l'oxide niccolique, et saturer la dissolution avec de l'ammoniaque, pour précipiter l'oxide à l'état de sulfure de nickel par le moyen du sulfhydrate ammonique ; mais, ainsi qu'il a été dit p. 271, l'opération présente des difficultés. Cette méthode ne convient guère non plus pour les combinaisons de l'acide phosphorique avec l'oxide uranique. Par conséquent, lorsqu'il s'agit de déterminer la quantité de ces oxides métalliques dans une pareille combinaison, on procède de la manière suivante. On prend une certaine quantité de la combinaison, on la pèse, on la mêle dans un grand creuset de platine avec environ trois fois son poids de carbonate potassique ou sodique sec, et on fait rougir le tout ; puis on traite la masse rougie par l'eau, dans laquelle se dissolvent le phosphate alcalin qui s'est produit et le carbonate alcalin qu'on a mis en excès, tandis que les oxides métalliques restent. On lave ces oxides avec de l'eau, et on en détermine le poids. La quantité de l'acide phosphorique qui était combiné avec eux, se déduit ensuite de la perte.

Il faut toujours dissoudre dans de l'acide hydrochlorique les oxides métalliques que l'eau n'a point dissous, et les précipiter ensuite de la dissolution, parce qu'ordinairement ils contiennent une quantité assez considérable d'alcali, dont on ne peut les débarrasser par le lavage, ce qui a lieu surtout quand on s'est servi de cette méthode pour séparer l'oxide uranique de l'acide phosphorique. L'urane reste uni à l'alcali, à l'état de combinaison d'oxide uranique et de potasse ou de soude ; il faut le dissoudre dans de l'acide hydrochlorique, et le précipiter par l'ammoniaque, on lave le précipité avec une dissolution de chlorure ammonique, puis on le fait rougir, et on le pèse ensuite.

Berzélius s'est servi de cette méthode pour séparer l'acide phosphorique de l'oxide uranique, dans l'uranite, combinaison qui se rencontre dans la nature.

L'acide phosphorique peut être séparé d'oxides métalliques, dans plusieurs phosphates, en faisant fondre ceux-ci avec un excès de carbonate alcalin, lorsque les oxides sont complétement insolubles tant dans le carbonate alcalin que dans l'alcali pur. Cette méthode s'applique, par exemple, au cas où il s'agit de séparer l'acide phosphorique des oxides du fer, du zinc, du cobalt, du cuivre et de ceux de quelques autres métaux. Un autre avantage de la même méthode, c'est qu'elle permet de déterminer par le fer l'acide phosphorique contenu dans la dissolution alcaline, après qu'on a sur-

saturé celle-ci au moyen d'un acide. Cependant il vaut mieux, dans la plupart des cas, précipiter les oxides métalliques par le gaz sulfide hydrique ou par le sulfhydrate ammonique, cette méthode d'analyse étant plus sûre et sujette à moins de difficultés.

Manière de séparer l'acide phosphorique des oxides de chrome. — Cette séparation présente des difficultés. Si la dissolution est neutre, on sépare l'acide phosphorique de l'acide chromique par le moyen d'une dissolution de chlorure calcique, qui précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate calcique, mais ne précipite point l'acide chromique. On recueille le phosphate sur un filtre, on le lave, on le fait rougir, et on en détermine le poids. Dans la plupart des cas, c'est du phosphate calcique neutre, d'après le poids duquel on peut calculer la quantité de l'acide phosphorique. Il vaut mieux cependant y déterminer encore la quantité de cet acide, ce qui est nécessaire lorsque la dissolution de laquelle il a été précipité, n'était point neutre, mais acide, et que par conséquent on a été obligé de la neutraliser avec de l'ammoniaque. La méthode à l'aide de laquelle on détermine la quantité de l'acide phosphorique dans le phosphate calcique, sera exposée plus loin.

Une dissolution acide dans laquelle on doit séparer l'acide phosphorique de l'acide chromique est saturée avec de l'ammoniaque, après quoi on y verse une dissolution de chlorure calcique. Quand on l'a sursaturée avec un peu d'ammoniaque, il faut la filtrer avec rapidité, en la garantissant du contact de l'air, afin qu'il ne se mêle point de carbonate calcique avec le phosphate calcique.

Si la dissolution est alcaline, et qu'elle contienne du carbonate alcalin, il faut la sursaturer avec de l'acide nitrique, puis la laisser en repos pendant long temps, et, ce qui est le mieux, pendant vingt quatre heures, dans un endroit médiocrement échauffé, afin que tout l'acide carbonique s'en dégage complétement. On la sature ensuite avec de l'ammoniaque, et on la mêle avec une dissolution de chlorure calcique.

Après avoir séparé le phosphate calcique par la filtration, on prend la liqueur filtrée, et, afin de détruire la combinaison d'acide chromique et de chaux qu'elle contient, on réduit l'acide à l'état d'oxide chromique, par les moyens qui ont été indiqués, p. 321. On détermine la quantité de l'oxide chromique, d'après laquelle on calcule celle de l'acide chromique.

La séparation de l'acide phosphorique et de l'oxide chromique pourrait s'effectuer en fondant la combinaison avec de l'hydrate potassique, pour convertir l'oxide chromique qu'elle contient en acide chromique, qu'on dégagerait alors de l'acide phosphorique à l'aide des moyens dont je viens de donner l'indication. La séparation de l'oxide chromique et de l'acide phosphorique par la calcination avec du carbonate potassique ou sodique, pourrait avoir lieu de la même manière que celle de l'oxide zirconique, de l'oxide cérique et d'autres oxides, qui sont insolubles dans des dissolutions de carbonates alcalins, s'il était praticable d'exécuter la calcination à l'abri du contact de l'air, par l'action duquel une partie de l'oxide chromique se convertirait en acide chromique, qui, lorsqu'on viendrait ensuite à traiter la masse calcinée par l'eau, se dissoudrait avec le phosphate alcalin.

Manière de séparer le phosphore des métaux. — Quand le phosphore est combiné avec des métaux précipitables de leurs dissolutions par le gaz sulfide hydrique ou par le sulfhydrate ammonique, on verse de l'acide nitrique ou de l'eau régale sur la combinaison, et l'on fait chauffer le tout: le phosphore se dissout complétement, lors même qu'il contient beaucoup de phosphore, sans laisser aucune trace de ce dernier corps. On traite la dissolution de même qu'une dissolution acide d'un phosphate métallique. Cependant il n'y a qu'un petit nombre de métaux qui se combinent avec le phosphore, de manière à produire des phosphures. Le cuivre, le fer, le nickel et le cobalt sont à peu près les seuls dans ce cas, et ils peuvent s'unir avec le phosphore dans un grand nombre de proportions diverses.

L'acide hydrochlorique n'attaque point, même à chaud, les phosphures des métaux qui décomposent l'eau avec le secours d'un acide, tels que le fer, le nickel et le cobalt.

Lorsque les métaux précités sont unis au phosphore, on peut également les en séparer par la méthode qu'on emploie pour les dissocier de l'arsenic, et qui consiste à réduire la combinaison en poudre et à fondre celle-ci avec du nitrate et du carbonate potassique ou sodique.

Manière de séparer l'acide phosphorique de l'yttria. — La séparation de l'acide phosphorique et des terres non alcalines présente souvent des difficultés extraordinaires. L'acide phosphorique produit avec ces substances des combinaisons qui ressemblent tellement aux terres pures, que souvent il est arrivé, même à des chimistes distingués, de ne point apercevoir une quantité très-considérable de cet acide, dans des analyses quantitatives.

L'acide phosphorique forme avec l'yttria une combinaison qui se rencontre dans la nature. Pour les séparer l'un de l'autre, on procède de la manière suivante, d'après *Berzélius* (*Poggendorff's Annalen*, Bd. III, S. 204). On fond la combinaison avec du carbonate sodique, puis on traite la masse fondue par l'eau, celle-ci dissout du phosphate et du carbonate sodiques et laisse l'yttria.

Manière de séparer l'acide phosphorique de l'alumine. — Il est très-difficile de séparer l'acide phosphorique de l'alumine. Le phosphate aluminique se comporte à peu près comme l'alumine pure avec une dissolution de potasse pure. On ne peut pas non plus séparer l'acide phosphorique de l'alumine par la fusion avec du carbo-

nate sodique, attendu que le phosphate aluminique est soluble dans une dissolution de ce dernier sel.

Voici comment on s'y prend, d'après *Berthier* (Annales de Chimie et de Physique, t. XII, p. 15) pour exécuter cette analyse. On commence par réduire en poudre fine la quantité de combinaison sur laquelle on veut opérer, et on la pèse. Puis on mêle, dans un creuset de platine, avec de l'acide silicique extrêmement pulvérisé, et avec du carbonate sodique, et on expose le mélange pendant une demi-heure à la chaleur rouge. Si la combinaison ne contient guère que de l'acide phosphorique et de l'alumine, on compose le mélange de deux parties de phosphate, une et demie d'acide silicique et environ six de carbonate sodique. L'acide silicique pur, qu'on a obtenu en analysant des minéraux silicifères, est celui qui convient le mieux pour cela, mais, à son défaut, on peut tout aussi bien prendre du cristal de roche réduit en poudre très-fine par la lévigation. On fait digérer dans l'eau la masse calcinée, on sépare par la filtration ce qui n'a pu se dissoudre, et on le lave avec de l'eau. La dissolution contient du phosphate sodique et l'excès de carbonate sodique. Le résidu consiste en acide silicique, combiné avec de l'alumine et avec de la soude. Une petite quantité de silicate sodique s'est dissoute aussi; pour la précipiter, on ajoute à la dissolution un peu de carbonate ammoniacal, avec lequel on la laisse digérer. Le faible précipité qui résulte de là est réuni à la masse que l'eau n'a point dissoute. On verse de l'acide hydrochlorique sur cette dernière, et l'on évapore le tout jusqu'à siccité parfaite, dans une capsule de platine ou de porcelaine, ce qui rend l'acide silicique insoluble. Cela fait, on humecte uniformément la masse sèche avec de l'acide hydrochlorique, et au bout de quelque temps on verse de l'eau dessus. La totalité de l'acide silicique qu'on a employé reste sans se dissoudre, l'alumine s'est dissoute, et on la précipite de la liqueur filtrée par le moyen du carbonate ammoniacal. S'il existe d'autres bases encore, elles se sont dissoutes avec l'alumine. On détermine ordinairement la quantité de l'acide phosphorique d'après la perte, lorsque la combinaison ne contenait pas d'autre acide formant un sel soluble avec la soude. Cependant si l'on veut déterminer immédiatement la quantité de l'acide phosphorique avec autant d'exactitude qu'il est possible de le faire, on a recours à des méthodes qui seront décrites plus loin.

La méthode dont *Fuchs* se sert pour séparer l'acide phosphorique de l'alumine (*Schweigger's* Jahrb. Th. XXIV, S. 127), est la suivante. On pèse une certaine quantité de la combinaison, on la dissout dans une dissolution de potasse pure, et l'on ajoute à la liqueur une dissolution de silicate potassique (vulgairement appelée liqueur des cailloux). Par là on obtient une masse épaisse, mucilagineuse, qu'on étend d'eau, et qu'on chauffe ensuite jusqu'à l'ébullition; il se forme ainsi un précipité abondant, qui est du silicate alumineuso-potassique. On traite ce précipité par l'acide hydrochlorique, après quoi on évapore jusqu'à siccité la gelée qu'a produite l'acide silicique, et l'on sépare ce dernier de la même manière que dans la méthode de *Berthier*. On précipite ensuite l'alumine de la liqueur qui a été débarrassée de l'acide silicique par la filtration. La liqueur séparée du silicate alumineuso-potassique par la filtration, contient la totalité de l'acide phosphorique qui existait dans la combinaison.

Manière de séparer l'acide phosphorique de la magnésie. — On parvient à séparer l'acide phosphorique de la magnésie, en faisant rougir la combinaison avec du carbonate potassique ou sodique et en traitant la masse calcinée par l'eau, qui dissout du phosphate potassique ou sodique, ainsi que le carbonate des mêmes bases ajouté en excès, et laisse la magnésie sans la dissoudre.

Manière de séparer l'acide phosphorique de la chaux, de la strontiane et de la baryte. — La séparation de l'acide phosphorique et de ces terres n'offre aucune difficulté, et donne des résultats fort exacts. On pèse une certaine quantité de la combinaison, qu'on dissout dans un acide, et de préférence dans l'acide hydrochlorique. Si l'acide phosphorique n'est combiné qu'avec de la baryte, on étend d'eau la dissolution acide, et on y ajoute de l'acide sulfurique, pour précipiter la baryte; d'après le poids du sulfate barytique qu'on obtient, on calcule la quantité de la baryte, et celle de l'acide phosphorique se déduit ensuite de la perte.

Quand, au contraire, l'acide phosphorique est combiné avec de la strontiane ou avec de la chaux, on ajoute de l'alcool faible à la dissolution hydrochlorique, puis, en y versant de l'acide sulfurique, on précipite les terres à l'état de sulfates. Ceux-ci sont tout-à-fait insolubles dans l'alcool faible, de sorte qu'ils se précipitent complètement de la dissolution. On les lave avec de l'alcool faible, et on les fait rougir. Après la calcination, on en détermine le poids, qui sert à calculer la quantité de la strontiane ou de la chaux, celle de l'acide phosphorique est évaluée d'après la perte.

Les phosphates acides des terres précitées sont insolubles dans l'acide hydrochlorique, quand ils ont subi la calcination. On ne parvient à les décomposer qu'en les faisant bouillir avec de l'acide sulfurique concentré, après les avoir pulvérisés, et en maintenant assez long-temps l'ébullition du mélange, celle-ci ne doit cependant pas être continuée jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique se soit évaporé. Si le phosphate sur lequel on a opéré était le phosphate barytique, on traite avec circonspection le résidu refroidi par l'eau qui ne dissout pas le sulfate barytique produit. Si le phosphate proposé était le phosphate strontianique ou calcique, c'est avec de l'alcool qu'on arrose la masse dé-

décomposée par l'acide sulfurique, et qu'on lave le sulfate insoluble dans ce véhicule. J'ai déjà dit précédemment que les combinaisons de l'acide phosphorique avec l'oxide plombique pouvaient être analysées de la même manière.

Manière de séparer l'acide phosphorique de la potasse et de la soude. — Lorsque l'acide phosphorique est combiné avec ces deux alcalis, la meilleure manière d'arriver à sa détermination quantitative, consiste, d'après *Mitscherlich* (Ann. de Phys. et de Chim., t. XIX, p. 363), à déterminer la quantité des bases, et à évaluer celle de l'acide phosphorique d'après la perte. On pèse une certaine quantité de la combinaison, on la dissout dans de l'eau, et on ajoute à la liqueur une dissolution d'acétate plombique en excès. L'acide phosphorique se combine avec l'oxide plombique, et se précipite en totalité, même lorsque la combinaison qu'on analyse est un surphosphate, parce que le précipité est presque insoluble dans l'acide acétique. On réunit ce précipité sur un filtre. On pourrait faire passer un courant de gaz sulfide hydrique dans la liqueur filtrée, pour en précipiter l'excès d'oxide plombique à l'état de sulfure de plomb; mais une méthode meilleure et moins compliquée, consiste à verser une dissolution de carbonate ammoniacal dans la liqueur, et à chauffer le tout. L'oxide plombique qui a été mis en excès se précipite alors, à l'état de carbonate plombique. On évapore jusqu'à siccité la liqueur séparée de ce sel par la filtration, et on fait rougir le résidu. Puis on détermine le poids du carbonate alcalin qu'on a obtenu, s'il n'est pas possible de le faire avec une grande exactitude, comme, par exemple, lorsqu'il s'agit du carbonate potassique, on le traite par l'acide hydrochlorique ou par l'acide sulfurique, et d'après le poids du chlorure métallique ou du sulfate alcalin, on détermine la quantité d'alcali qui existait dans le phosphate. Celle de l'acide phosphorique se déduit de la perte.

Il n'est pas aussi avantageux d'employer le chlorure barytique que l'acétate plombique, pour opérer la précipitation de l'acide phosphorique. Le phosphate barytique n'est point absolument insoluble dans l'eau, sa solubilité augmente aussi beaucoup lorsque le phosphate soumis à l'analyse étant un sursel, on est obligé d'ajouter de l'ammoniaque pour le dissoudre. La baryte mise en excès ne peut pas être enlevée aussi bien par le carbonate ammoniacal que par l'acide sulfurique, si on la précipite par l'acide sulfurique, et qu'auparavant on ait ajouté de l'ammoniaque à la dissolution du phosphate, il se produit en même temps du sulfate ammonique, qu'on ne peut pas bien expulser d'un sulfate alcalin fixe, par la calcination, sans qu'il en résulte une perte.

Manière de séparer l'acide phosphorique de la lithine. — On rencontre de grandes difficultés à séparer la lithine de l'acide phosphorique, surtout lorsqu'en outre la combinaison contient encore de la soude. *Berzélius* (*Poggendorff's Annalen*, Bd IV, S. 247), a employé la méthode suivante pour décomposer ces combinaisons: On en pèse une certaine quantité qu'on mêle et fond, dans un creuset de platine, avec le double de carbonate calcique, la masse fondue est soigneusement pulvérisée et bouillie avec de l'eau. La liqueur contient ensuite de la chaux et la totalité des alcalis à l'état de carbonates, tandis que du phosphate calcique reste sans se dissoudre. On sature la liqueur avec de l'acide oxalique. On réunit l'oxalate calcique sur un filtre, on évapore le liquide filtré presque à siccité, et on fait rougir le résidu sec. Le carbonate alcalin ainsi obtenu est calciné et pesé. Si la combinaison contenait de la soude ou aussi de la potasse, on sépare ces alcalis de la lithine par les méthodes qui ont été décrites plus haut.

Manière de séparer l'acide phosphorique de plusieurs bases dans des combinaisons composées. — L'analyse des phosphates devient difficile quand ils contiennent à la fois plusieurs bases que le gaz sulfide hydrique ou le sulfhydrate ammonique ne peut point toutes précipiter, à l'état de sulfures métalliques, de dissolutions acides ou neutres, comme, par exemple, lorsque l'acide phosphorique est combiné simultanément avec un oxide métallique et avec une terre. L'analyse s'exécute alors de la manière suivante. On pèse une certaine quantité de la combinaison, on la fait rougir avec du carbonate potassique ou sodique, et on traite la masse calcinée par l'eau. Dans la plupart des cas, celle-ci ne dissout que le carbonate alcalin qu'on a mis en excès, et le phosphate alcalin qui s'est produit. Les bases avec lesquelles l'acide phosphorique était combiné auparavant restent, on les dissout dans de l'acide hydrochlorique, et on les sépare d'après les méthodes qui ont déjà été exposées précédemment. Cependant on ne peut pas parvenir, en suivant cette marche, à séparer l'alumine des oxides métalliques qui ne sont précipités par le sulfhydrate ammonique que des dissolutions neutres.

Quand il s'agit de séparer l'un de l'autre les bases qui existent dans des combinaisons contenant du phosphate calcique et du phosphate ferreux ou ferrique, *Berzélius* (*Jahresbericht* 1822, S. 121), se sert d'une méthode que *Herschel* (*Edinburgh Phil. Journ.*, T. VI, p. 300) a proposée le premier pour séparer l'oxide ferrique d'autres oxides. On dissout la combinaison dans un acide, et si le fer y existe à l'état d'oxide ferreux, on le convertit en oxide ferrique, par le moyen de l'acide nitrique ou du chlore gazeux. Ensuite, avec une dissolution de carbonate ammoniacal, on sature la liqueur aussi exactement que possible, ou plutôt jusqu'à ce qu'il commence à y apparaître un précipité, puis on la fait bouillir. L'oxide ferrique se précipite ainsi, tandis que le phosphate calcique reste dissous. Cette méthode se fonde sur ce que les

sels ferriques neutres sont précipités de leurs dissolutions par l'ébullition. Mais comme un peu d'oxide ferrique peut encore rester dissous à la faveur de la petite quantité d'acide libre, il faut ajouter un peu d'alcali à la liqueur filtrée, et la faire bouillir une seconde fois jusqu'à ce qu'elle soit devenue trop peu acide pour qu'il puisse encore s'y dissoudre de l'oxide ferrique. Le sous-sel ferrique qui se précipite ayant souvent de la tendance à traverser le filtre, *Berzelius* a jugé avantageux de clarifier la liqueur avec quelques gouttes de colle de poisson dissoute, ce qui donne de la cohérence à l'oxide ferrique. Comme l'oxide ferrique précipité contient toujours de l'acide phosphorique, on le dissout dans de l'acide hydrochlorique, on sature la dissolution avec de l'ammoniaque, et, par le moyen du sulfhydrate ammonique, on précipite l'oxide ferrique à l'état de sulfure de fer. On concentre par l'évaporation la liqueur dans laquelle la chaux est dissoute, puis on précipite cette dernière par l'acide sulfurique et l'alcool.

En général, dans l'analyse des phosphates, il ne faut pas perdre de vue que toutes les combinaisons acides, neutres et basiques de l'acide phosphorique sont bien solubles dans les acides, mais qu'un très grand nombre de surphosphates ne se dissolvent point dans l'acide hydrochlorique, dans l'acide nitrique et dans l'acide sulfurique étendu, lorsqu'ils ont été rougis au feu. Pour décomposer ceux-là, on en prend une certaine quantité que l'on pèse et qu'on fond avec trois fois son poids de carbonate potassique ou sodique, après quoi on traite la masse fondue par l'eau. La méthode suivante, que j'ai déjà exposée p. 353, est moins compliquée. On pulvérise la combinaison insoluble, et on en met une quantité pesée dans une capsule de platine un peu grande, puis on verse dessus de l'acide sulfurique concentré, et on fait bouillir le tout pendant long-temps en ayant soin cependant que l'excès d'acide sulfurique ne se volatilise point en totalité. Ensuite on ajoute de l'eau avec circonspection : la combinaison se dissout alors d'une manière complète, si la base du phosphate n'est point une de celles qui forment des sels insolubles ou peu solubles avec l'acide sulfurique, comme l'oxide plombique, la chaux, la strontiane et la baryte.

Dans presque toutes les analyses de combinaisons d'acide phosphorique avec les diverses bases qui ont été passées en revue jusqu'ici, il n'a point été parlé de la manière dont on doit s'y prendre pour déterminer immédiatement la quantité de cet acide. Sa détermination immédiate ne peut point être faite avec autant de précision que celle de beaucoup d'autres substances. Les analyses de phosphates qui donnent les résultats les plus exacts, sont incontestablement celles dans lesquelles on détermine la quantité de la base d'une manière précise, et calcule celle de l'acide phosphorique d'après la perte. Dans certains cas cependant, et surtout quand le nombre des bases contenues dans la combinaison est grand, il peut être nécessaire, ou du moins utile, de déterminer immédiatement la quantité de l'acide phosphorique.

Après avoir débarrassé l'acide phosphorique des bases par le moyen du gaz sulfide hydrique, et fait chauffer long-temps la liqueur acide filtrée, afin d'en dégager jusqu'aux dernières traces de sulfide hydrique, on a coutume de s'y prendre comme il suit pour déterminer la quantité de cet acide. On sature la liqueur avec de l'ammoniaque, et on y ajoute ensuite la dissolution d'un sel avec la base duquel l'acide phosphorique forme une combinaison insoluble. Communément on choisit pour cela, soit l'acétate ou le nitrate plombique, soit le chlorure barytique ou calcique. Les dissolutions des sels plombiques sont celles qui précipitent le mieux l'acide phosphorique. Quand on s'en sert, il est bon de saturer exactement la liqueur avec de l'ammoniaque. Après qu'on a sursaturé la liqueur acide avec de l'ammoniaque, une dissolution de chlorure barytique ou calcique en précipite bien l'acide phosphorique; mais il faut toujours se hâter de réunir le phosphate barytique ou calcique sur un filtre, et le mettre à l'abri de l'air pendant la filtration, parce que, si l'on négligeait cette précaution, il pourrait s'y mêler du carbonate terreux. J'ai déjà dit précédemment que le phosphate barytique n'est point absolument insoluble dans une liqueur qui contient des sels ammoniques. Comme le phosphate calcique paraît être moins soluble dans une liqueur de ce genre, on préfère la dissolution du chlorure calcique à celle du chlorure barytique, pour opérer la précipitation de l'acide phosphorique. Il serait plus convenable d'avoir recours au fer, d'après la méthode de *Berthier*, pour déterminer l'acide phosphorique dans la liqueur séparée des oxides métalliques par la filtration.

Lorsque les bases ont été dégagées de l'acide phosphorique par le sulfhydrate ammonique, on acidifie la liqueur séparée des sulfures métalliques par la filtration en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, et on la fait chauffer jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus la moindre trace de sulfide hydrique. Ensuite on réunit sur un filtre le soufre qui s'est séparé, et on précipite l'acide phosphorique de la manière qui a été indiquée plus haut.

Quand la dissolution de laquelle on doit précipiter l'acide phosphorique contient du carbonate alcalin ou de l'alcali pur, il faut l'acidifier en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, puis la laisser tranquille long-temps, pendant environ vingt-quatre heures, en la couvrant imparfaitement, afin que tout l'acide carbonique libre puisse se dégager. Le mieux est d'employer un flacon susceptible d'être bouché, pour y opérer la précipitation de l'acide phosphorique à l'aide du chlorure calcique ajouté à la liqueur ammoniacale, de cette manière on

phosphoreux serait plus simple s'il n'était nécessaire que d'en dissoudre les combinaisons dans de l'eau ou dans des acides, et de déterminer seulement la quantité des bases dans la dissolution. Mais tous les phosphites contiennent de l'eau, qu'on ne peut point chasser par l'action d'une douce chaleur, attendu qu'elle est indispensable à l'existence de ces sels.

Lorsqu'on opère comme il vient d'être dit, on obtient la quantité de l'acide phosphoreux et de l'eau pris collectivement. Il faut donc prendre une certaine quantité de phosphite, peser ce sel, et le transformer en phosphate, on pèse ensuite ce dernier, et on détermine combien il contient de base. Par là on connaît en même temps la quantité de l'acide phosphorique qui a été produit par l'oxidation, et il est facile de calculer, d'après cette quantité, celle de l'acide phosphoreux qui a été oxidé. Lorsqu'on a ainsi déterminé la quantité de la base et de l'acide dans le phosphite, la perte indique combien il y avait d'eau dans le sel.

Les phosphites alcalins sont solubles dans l'eau; mais les combinaisons de l'acide phosphoreux avec les autres bases ne se dissolvent que dans des acides.

Les hypophosphites sont tous solubles dans l'eau. C'est pourquoi on peut recourir aux méthodes ordinaires pour précipiter les bases de leurs dissolutions et les déterminer quantitativement. Lorsque l'acide hypophosphoreux est combiné avec des oxides métalliques, on peut aussi précipiter ces derniers par les alcalis, quand ils sont susceptibles de l'être ainsi. Quand il s'agit d'hypophosphites terreux, on les précipite par les réactifs qui ont été indiqués précédemment, dans les chapitres où j'ai traité de ces sels.

Lorsqu'on veut déterminer, dans les hypophosphites, la quantité de l'acide et celle de l'eau, dont souvent la totalité, et fréquemment aussi une partie seulement, est nécessaire à l'existence du sel, on pèse une certaine quantité de ce dernier, on verse dessus de l'acide nitrique, et on évapore le tout jusqu'à siccité, la masse sèche est ensuite rougie au feu. L'acide hypophosphoreux se trouve ainsi converti en acide phosphorique. On pèse alors la combinaison, et on détermine la quantité de base qu'elle contient, ce qui donne aussi celle de l'acide phosphorique, d'après laquelle on calcule celle de l'acide hypophosphoreux. De cette manière, on trouve la quantité de l'eau par la perte. Une difficulté particulière se présente cependant lorsqu'on opère ainsi. Les hypophosphites traités par l'acide nitrique se transforment en biphosphates, qui, après avoir subi la calcination, sont insolubles dans l'acide hydrochlorique, de sorte qu'on a de la peine à les décomposer. Pour les rendre solubles, on les traite par l'acide sulfurique, en suivant la marche que j'ai tracée précédemment, ou bien aussi, avant de traiter les hypophosphites par l'acide nitrique, on y ajoute une quantité pesée de base.

Manière de déterminer les quantités des acides du phosphore, quand quelques-uns d'entre eux se trouvent ensemble. — Lorsqu'une liqueur contient de l'acide phosphorique et de l'acide phosphoreux, ou de l'acide phosphorique et de l'acide hypophosphoreux, et qu'il s'agit de déterminer les quantités de l'un et de l'autre, la méthode suivante peut conduire d'une manière fort exacte à cette détermination: On verse la liqueur peu à peu, et par petites portions, dans une dissolution de chlorure mercurique, qui doit être très saturée. La précaution de verser peu à peu est nécessaire, car si on ajoutait tout à-coup une grande quantité de la liqueur acide qu'on veut analyser à la dissolution de chlorure mercurique, ou beaucoup de cette dernière à l'autre, il pourrait arriver que du mercure se séparât à l'état métallique, ce qu'il faut absolument éviter. Il ne tarde pas à se déposer du chlorure mercureux sous la forme d'un précipité nacré, dont la quantité augmente peu à peu. On laisse le tout digérer pendant plusieurs jours, à une très-douce chaleur, parce que les dernières portions de chlorure mercureux ne se déposent que peu à peu et à la suite d'une digestion prolongée. On réunit le précipité sur un filtre pesé, on le sèche à une chaleur des plus modérées, jusqu'à ce que son poids ne diminue plus, et on le pèse. D'après la quantité qu'on en obtient, on calcule celle de l'acide phosphoreux, ou celle de l'acide hypophosphoreux, qui tous deux ont été transformés en acide phosphorique. Une autre portion de la liqueur qu'on veut examiner est mêlée avec de l'acide nitrique et avec une quantité pesée d'oxide plombique, afin de déterminer, d'après la méthode exposée précédemment, p. 240, la quantité de l'acide phosphorique, dont une partie existait déjà dans la liqueur, tandis que l'autre provient de la décomposition de l'acide nitrique par l'acide phosphoreux ou hypophosphoreux. Comme on sait, d'après la première expérience, à combien d'acide phosphorique l'acide phosphoreux ou l'acide hypophosphoreux donne naissance, on n'a plus qu'à déduire cette quantité de la totalité de celle d'acide phosphorique qu'on a obtenue, pour connaître combien il existait de cet acide dans la combinaison.

Cette méthode rend facile l'analyse de l'acide qui se produit quand le phosphore tombe en déliquescence à l'air. Il n'arrive jamais qu'une liqueur contienne simultanément les trois acides du phosphore, et qu'on ait à déterminer la quantité de chacun d'eux.

Lorsqu'il s'agit d'analyser des combinaisons de phosphates avec des phosphites ou des hypophosphites, on les dissout dans de l'eau, ou, si elles y sont insolubles, dans de l'acide hydrochlorique, on acidifie la liqueur, dans le premier cas, avec de l'acide hydrochlorique, et on procède ensuite comme il vient d'être dit.

XLIII. VANADIUM.

Détermination du vanadium et de ses oxides. — Suivant *Berzélius*, on détermine la quantité de vanadium, tant dans l'oxide vanadique que dans l'acide vanadique, et dans leurs combinaisons, en les faisant rougir dans du gaz hydrogène, ce qui les convertit en sous-oxide de vanadium, d'après la quantité duquel on calcule celle du métal.

Lorsque de l'acide vanadique est tenu en dissolution dans une liqueur, on peut en obtenir la totalité par l'évaporation. Si la liqueur contient des acides volatils, ou aussi de l'ammoniaque, ces substances se volatilisent en faisant rougir à l'air le résidu sec de l'évaporation, l'acide vanadique reste, et on peut en déterminer la quantité. Il est nécessaire alors de commencer par une chaleur très-faible, qui ne doit pas aller jusqu'au rouge, et de remuer la masse, si elle contient de l'ammoniaque, autrement un peu d'acide vanadique se réduirait en oxide vanadique.

Manière de séparer l'acide vanadique de l'acide phosphorique. — Pour séparer ces deux acides l'un de l'autre, on les combine avec de l'ammoniaque, on dissipe l'excès de l'alcali volatil par le secours de la chaleur, et on ajoute ensuite à la dissolution une dissolution de chlorure ammonique, dans laquelle le vanadate ammonique est insoluble. On lave ensuite ce dernier sel avec une dissolution de chlorure ammonique, et on le convertit en acide vanadique, en le chauffant avec ménagement, à l'air. Puis on détermine l'acide phosphorique dans la liqueur qui a été séparée du vanadate ammonique par la filtration.

Manière de séparer l'acide vanadique de l'acide sulfurique. — Il suffit de la seule chaleur pour séparer l'acide sulfurique de l'acide vanadique. Quand il s'agit de déterminer quantitativement l'acide sulfurique dans une dissolution qui contient de l'acide ou de l'oxide vanadique, on y parvient bien au moyen d'une dissolution de chlorure barytique, mais lors même qu'avant la précipitation, on a eu soin d'acidifier la liqueur avec de l'acide hydrochlorique, le sulfate barytique obtenu de cette manière retient encore, suivant *Berzélius*, après le lavage, un peu d'oxide vanadique, qui fait qu'étant humide il a une faible teinte de bleu, et que la calcination lui en communique une de jaune. On pèse le sulfate barytique, puis on le fond avec du bisulfate potassique, qui en devient jaune. On traite la masse fondue par l'eau, et après un lavage complet, on fait rougir le sulfate barytique, dont on détermine le poids. La perte fait connaître à combien s'élève la petite quantité d'acide vanadique qui s'est précipitée en premier lieu avec le sulfate barytique. On verse de l'acide sulfurique dans la liqueur séparée de ce dernier sel par la filtration, afin d'enlever la baryte en excès, on l'évapore jusqu'à siccité, et on fait rougir la masse sèche pour dissiper l'acide sulfurique, il reste de l'acide vanadique, à la somme duquel on ajoute la petite quantité de même acide qui s'était précipitée avec le sulfate barytique.

Manière de séparer l'acide vanadique des oxides métalliques. — Les oxides dont les sulfures métalliques sont insolubles dans un excès de sulfhydrate ammonique pourraient être séparés de l'acide vanadique au moyen de ce réactif, en suivant la même marche que pour séparer ces oxides de ceux d'antimoine et d'autres oxides qui sont de nature acide (p. 312). Le sulfure de vanadium dissous dans le sulfhydrate ammonique en excès, serait précipité par un acide, et devrait être ensuite grillé à l'air libre, jusqu'à ce qu'il se fût complétement converti en acide vanadique.

Manière de séparer l'acide vanadique de l'oxide plombique. — Suivant *Berzélius*, l'oxide plombique, qu'on trouve dans la nature combiné avec l'acide vanadique, ne peut point être séparé de ce dernier par l'ébullition avec du carbonate alcalin. C'est pourquoi, s'il y a en outre de l'acide arsenique ou de l'acide phosphorique combiné avec le plomb, on peut séparer les deux sels du vanadate plombique au moyen d'une dissolution de carbonate sodique, avec laquelle on fait bouillir la combinaison réduite en poudre, et qu'on évapore à plusieurs reprises jusqu'à siccité avec cette dernière. L'eau dissout ensuite, outre le carbonate sodique en excès, du phosphate et de l'arseniate sodiques, tandis qu'il reste du vanadate et du carbonate plombiques. Lorsque la combinaison contient du chlorure plombique, l'eau dissout ensuite du chlorure sodique.

L'acide sulfurique ne peut pas non plus séparer complétement l'acide vanadique de l'oxide plombique, même après qu'on a dissous la combinaison dans de l'acide nitrique étendu. La séparation complète ne s'obtient qu'en fondant le vanadate plombique avec du bisulfate potassique. Après avoir traité la masse fondue par l'eau, il reste du sulfate plombique, tandis que la liqueur tient en dissolution du vanadate potassique et le bisulfate potassique qu'on a employé en excès.

Si le vanadate plombique contient du chlorure plombique, on dissout la combinaison dans de l'acide nitrique étendu, et l'on verse dans la liqueur une dissolution de nitrate argentique, qui en précipite du chlorure argentique, dont on détermine la quantité. Après la filtration, on précipite, par de l'acide hydrochlorique, l'excès qu'on a mis de nitrate argentique, on évapore sur-le-champ la liqueur filtrée, on y verse sur la fin de l'acide sulfurique, on le fait chauffer pour dissiper complétement l'acide hydrochlorique et l'acide nitrique, et on y ajoute ensuite du sulfate potassique, on fond le tout dans un creuset de platine, et on traite la

masse fondue ainsi qu'il vient d'être dit tout à l'heure.

Manière de séparer l'acide vanadique de la baryte. — On ne peut pas séparer la baryte de l'acide vanadique en traitant la combinaison par l'acide sulfurique, même en ajoutant de l'acide hydrochlorique, ou en décomposant l'acide vanadique par l'alcool. Dans tous les cas, on obtient un sulfate barytique qui devient jaune après avoir subi la calcination, et qui contient de l'acide vanadique.

On ne parvient à séparer la baryte de l'acide vanadique qu'en ayant recours à la méthode par laquelle on dégage ce dernier de l'oxide plombique, c'est-à-dire en fondant la combinaison avec du bisulfate potassique, dans un creuset de platine, et traitant la masse fondue par de l'eau chaude, qui laisse du sulfate barytique pur.

Manière de séparer l'acide vanadique des alcalis fixes. — Cette séparation est, suivant *Berzélius*, difficile à obtenir. On ne peut presque d'aucune manière dégager l'alcali de l'acide vanadique, à tel point qu'il n'en contienne plus du tout. Le mieux est de dissoudre le vanadate dans de l'acide hydrochlorique, de mettre la dissolution en digestion avec un peu de sucre, jusqu'à ce qu'elle devienne bleue, et que l'acide vanadique se soit converti en oxide vanadique, de précipiter ensuite ce dernier par l'ammoniaque, et de laver le précipité de vanadite ammonique avec de l'eau chargée d'un peu d'ammoniaque, dans laquelle il est insoluble. Cependant on obtient encore une trace de vanadium dans la liqueur filtrée. On évapore celle-ci, et on fait rougir le résidu sec jusqu'à ce que le chlorure ammonique soit volatilisé, l'alcali reste alors à l'état de chlorure métallique.

XLIV. SILICIUM.

Détermination de l'acide silicique. — On ne peut déterminer la quantité de l'acide silicique dans une liqueur alcaline ou acide qu'en évaporant la dissolution jusqu'à siccité parfaite. Si la liqueur est alcaline, il faut préalablement l'acidifier, en y ajoutant de l'acide hydrochlorique. Pendant l'évaporation, l'acide silicique se sépare peu à peu sous la forme d'une gelée. Quand la liqueur acide est réduite à un certain volume, et qu'on la laisse refroidir, on la trouve prise, après le refroidissement, en une gelée ferme. Mais dans cet état, l'acide silicique n'est point encore tout-à-fait insoluble dans l'eau, il ne le devient qu'après qu'on a complètement desséché la gelée. On traite la masse sèche par l'eau, on sépare l'acide silicique par la filtration, on le lave, et on le fait rougir dans un creuset de platine. Il demande à être parfaitement sec avant qu'on le calcine, sans quoi il projette de la poussière, ce qui peut aisément occasionner de la perte. Aussitôt après l'opération, on met sur le creuset un couvercle qui s'y ajuste bien, et on pèse quand le tout est refroidi. Si on laissait refroidir l'acide silicique sans couvrir le creuset, il attirerait l'humidité avec plus de rapidité que ne le font beaucoup d'autres substances pulvérulentes.

L'acide silicique forme avec d'autres oxides des combinaisons dont les unes sont très-facilement décomposées par des acides plus forts, tandis que certaines résistent à l'action même des plus puissants acides. La marche à suivre dans l'analyse des combinaisons siliciques facilement décomposables par les acides, est tout autre que celle à laquelle on doit s'astreindre pour les combinaisons que les acides n'attaquent point. J'ai donné, dans la première Partie, p. 79 et 80, la liste des combinaisons silicifères naturelles que les acides décomposent et de celles qu'ils ne peuvent pas décomposer.

Manière de séparer et de déterminer l'acide silicique dans des combinaisons susceptibles d'être décomposées par les acides. — L'analyse des silicates décomposables par les acides est beaucoup plus simple que celle des autres. On fait ordinairement choix d'un acide hydrochlorique un peu concentré pour décomposer ces combinaisons. Il n'y a qu'un petit nombre de cas où l'on ait recours pour cela soit à l'acide nitrique, soit même à l'acide sulfurique. Quoique la plupart des combinaisons de l'acide silicique soient décomposables par l'acide sulfurique quand, après les avoir réduites en poudre fine, on les fait digérer avec cet acide, cependant il est rare qu'on s'en serve, parce que son emploi entraîne beaucoup d'inconvénients dont je parlerai plus loin.

Le silicate qu'on veut analyser est réduit en poudre fine, sans addition d'eau, et, afin d'en pouvoir peser exactement une certaine quantité, on met cette poudre dans un creuset de platine taré, que l'on chauffe très-doucement. Il faut bien se garder d'employer une chaleur supérieure à celle de l'eau bouillante, parce que beaucoup de silicates contiennent de l'eau ou d'autres substances volatiles, dont une partie se dégagerait alors. D'ailleurs la plupart d'entre eux ne sont plus décomposables par les acides quand on les a dépouillés de leurs principes volatils par l'action d'une forte chaleur et par la calcination au rouge.

La quantité pesée du silicate réduit en poudre est mise dans un verre à patte, qu'une plaque de verre couvre exactement, et l'on verse dessus de l'acide hydrochlorique. Les différentes combinaisons de l'acide silicique se décomposent diversement. La décomposition de certaines d'entre elles a lieu d'une manière presque instantanée, l'acide silicique se sépare sous la forme de gelée, et quand on n'a pas employé une trop grande quantité d'acide hydrochlorique, il absorbe tout l'acide, d'où résulte une masse sèche, gonflée, gélatiniforme. D'autres silicates réduits en poudre sont bien également décomposés avec

facilité par l'acide hydrochlorique ; mais l'acide silicique se sépare sous la forme d'une poudre légère, floconneuse, et ne produit pas de gelée. D'autres encore sont difficilement décomposés par l'acide hydrochlorique, et il faut, après les avoir réduits en poudre très fine, les faire digérer pendant long-temps à chaud avec cet acide, pour que la décomposition s'effectue.

On traite avec un peu d'eau la combinaison décomposée et réduite en gelée : l'acide silicique se sépare alors sous la forme de flocons légers. Avant de le recueillir sur un filtre, il faut examiner si la combinaison a été complètement décomposée par l'acide. C'est ce qui a lieu d'une manière fort simple pour tous les silicates que les acides décomposent. On frotte un tube de verre contre le fond et les parois du verre : si l'on entend un craquement semblable à celui qui a lieu quand on frotte du sable fin entre deux plaques de verre, ce bruit provient d'une certaine quantité de poudre qui n'est point encore décomposée. Dans ce cas, on reconnaît aussi qu'au-dessous de l'acide silicique floconneux il y a une poudre plus pesante. Il faut alors décanter la liqueur avec l'acide silicique qu'elle tient en suspension, et traiter la poudre non décomposée par une nouvelle quantité d'acide hydrochlorique. Cependant lorsqu'on opère sur des combinaisons facilement décomposables par les acides, cette poudre provient, la plupart du temps, de substances étrangères qui étaient emprisonnées dans le silicate, et sur lesquelles les acides n'exercent point d'action décomposante. En pareille circonstance, on soumet le résidu à la lévigation, afin de séparer l'acide silicique, qui est plus léger, et la poudre non décomposée reste au fond du vase. Cette opération est très-facile à exécuter, et n'exige pas beaucoup de pratique. On fait sécher la substance étrangère dans le vase, et on en détermine le poids, qu'on déduit de celui de la combinaison mise en expérience.

L'acide silicique est réuni sur un filtre et ensuite lavé. L'eau ne passe que lentement à travers le filtre ; cependant le lavage n'a pas besoin de durer long-temps, parce que dans les cas dont il s'agit ici, l'acide silicique se lave aisément. Après le lavage, on le sèche bien, et on le fait rougir dans un creuset de platine taré. Immédiatement après la calcination on met sur le creuset un couvercle qui le ferme bien, et on pèse l'acide silicique. Cependant on n'obtient pas de cette manière la totalité de l'acide silicique qui existait dans la combinaison qu'on a analysée ; une très-petite quantité de cet acide, mais qui ne dépasse pas un pour cent, est restée en dissolution dans la liqueur acide, de laquelle elle se précipite avec les autres substances que celle-ci contient encore.

On a coutume aussi, après la décomposition par l'acide hydrochlorique, d'évaporer le tout jusqu'à siccité, et de volatiliser ainsi l'excès d'acide, afin qu'en traitant la masse sèche par l'eau, la totalité de l'acide silicique reste sans se dissoudre. Cette méthode est néanmoins inconvenante dans la plupart des cas. Quand on y a recours, il reste bien une plus grande quantité d'acide silicique, mais il ne s'en dissout pas moins une faible portion de cet acide, d'autant plus surtout que presque toujours on ne traite pas de suite la masse sèche par l'eau, et qu'on est obligé de la mettre auparavant en contact avec de l'acide hydrochlorique, ainsi que je le dirai plus loin. Comme, par conséquent, la totalité de l'acide silicique ne reste pas sans se dissoudre, et qu'il y en a de petites quantités qu'on est obligé de séparer dans la suite du cours de l'analyse, l'opération de la dessiccation est inutile dans ce cas, et l'on doit s'en abstenir, non pas seulement parce qu'elle présente des difficultés, mais principalement parce qu'elle peut entraîner de la perte. D'ailleurs, il y a certains principes volatils qu'on peut expulser entièrement par le dessèchement de la liqueur acide. Il est arrivé à beaucoup de chimistes de ne point reconnaître, dans des analyses de silicates, la présence de substances qui s'étaient volatilisées pendant la dessiccation. C'est pourquoi aussi les combinaisons faciles à décomposer par l'acide hydrochlorique ne doivent être mises en digestion qu'à froid, et on ne doit recourir à la digestion aidée du concours de la chaleur que quand il s'agit de silicates dont la décomposition est plus difficile à accomplir.

La plupart des oxides qu'on rencontre combinés avec de l'acide silicique étant très solubles dans l'acide hydrochlorique, on les trouve dans la liqueur qui a été séparée de l'acide silicique par la filtration. Si la combinaison contient de l'oxide plombique, ou de l'oxide argentique, il faut la traiter par l'acide nitrique, et non par l'acide hydrochlorique, attendu qu'une grande partie du chlorure plombique et la totalité du chlorure argentique resteraient mêlés avec l'acide silicique non dissous. Cependant les combinaisons qui forment une gelée quand on les décompose par les acides, ne contiennent jamais ces deux oxides. Ceux-ci ne se rencontrent fréquemment que dans des combinaisons qui sont des produits de l'art, par exemple dans certains émaux, qu'il est d'ailleurs facile de décomposer complètement en les faisant digérer à chaud dans de l'acide nitrique, après les avoir réduits en poudre fine.

Les autres substances que contient la liqueur acide débarrassée de l'acide silicique par la filtration, sont séparées d'après les méthodes qui ont été précédemment décrites en détail. La marche la plus ordinaire dans l'analyse des silicates naturels, est celle qui suit : Après avoir séparé l'acide silicique, on neutralise la liqueur acide avec de l'ammoniaque, dont on ajoute un léger excès. Cet alcali précipite complètement l'alumine et l'oxide ferrique ; il précipite aussi de petites quantités de magnésie et d'oxide manganeux. On sépare ces substances les unes des autres par les moyens qui ont été indiqués p. 260.

On filtre la liqueur, on en précipite la chaux par l'oxalate ammonique, et s'il ne s'y trouve ni magnésie, ni oxide manganeux, on détermine la quantité d'un alcali fixe en évaporant jusqu'à siccité le liquide séparé de l'oxalate calcique par la filtration, et chauffant pendant long-temps la masse sèche, jusqu'au point de la faire presque rougir; le chlorure et l'oxalate ammoniques se volatilisent, tandis que l'alcali fixe reste, à l'état de chlorure métallique. S'il y a de la magnésie avec l'alcali, la détermination de ces deux bases offre plus de difficultés, et, pour l'effectuer, il faut s'y prendre ainsi que je l'ai dit p. 344. Mais s'il n'y a point d'alcali, après avoir séparé la chaux, on détermine la magnésie par le traitement avec du carbonate potassique.

Je dois encore faire remarquer que la plupart des substances qu'on parvient à séparer dans le cours de cette analyse, contiennent de très-petites quantités d'acide silicique, qu'on doit déterminer toutes les fois qu'il s'agit d'analyses rigoureuses. Pour y parvenir, on fait rougir et on pèse chaque substance à part, puis on la dissout dans de l'acide hydrochlorique, qui n'attaque point la faible quantité d'acide silicique. On recueille ce dernier sur un filtre, on le lave, on le fait rougir, et on en détermine le poids, qu'on ajoute à celui de l'acide silicique qui a été obtenu au commencement de l'analyse. De cette manière, on obtient, en dissolvant trois à quatre substances, de petites quantités d'acide silicique, qui cependant, lorsqu'elles sont réunies, s'élèvent à peine à un centième de la quantité de combinaison sur laquelle on a opéré, ainsi que je l'ai déjà dit précédemment. On les néglige ordinairement dans les analyses qui ne sont point très-rigoureuses. C'est en redissolvant la magnésie qu'on obtient le plus d'acide silicique, quand on précipite ensuite la terre par le carbonate potassique, quoiqu'on ait eu soin que ce dernier sel n'en contînt pas du tout : la quantité peut souvent s'élever à près d'un pour cent. On en trouve beaucoup moins lorsqu'on redissout l'alumine et l'oxide ferrique, et le carbonate calcique qu'on obtient, se dissout toujours sans en laisser.

Manière de séparer et de déterminer l'acide silicique dans des combinaisons qui ne peuvent point être décomposées par les acides; décomposition de ces combinaisons au moyen du carbonate alcalin. — L'analyse des silicates indécomposables par les acides, est plus difficile. Quelques-uns d'entre eux, en petit nombre, comme le grenat, l'idocrase et l'épidote, peuvent être décomposés complétement par l'acide hydrochlorique, suivant *de Kobell*, lorsqu'après les avoir fait rougir ou fondre, on les réduit en poudre et on les traite par cet acide; ils forment alors une gelée. Cependant la plupart ne se décomposent qu'après qu'on les a réduits en poudre très-fine et fondus avec du carbonate potassique; l'acide silicique se combine alors avec la potasse, d'où résulte du silicate potassique, et les bases qui étaient unies avec lui sont mises à nu. Après la fusion avec du carbonate potassique, la masse est complétement décomposable par les acides.

Cependant il y a beaucoup de précautions à observer dans cette analyse. Il faut surtout veiller à ce que le silicate soit réduit en poudre aussi fine que possible, avant de le fondre avec du carbonate potassique, parce qu'autrement il y aurait des cas où sa décomposition ne s'effectuerait pas d'une manière complète. Pour bien pulvériser la substance qu'on veut examiner, on la concasse d'abord en grains grossiers; cette opération peut être exécutée dans un mortier d'acier; cependant il est tout aussi bon d'envelopper la substance dans du papier, et de la briser avec un marteau, sur une pierre dure ou sur une plaque de fer, ce qui fait qu'on peut se passer d'un mortier d'acier. La poudre grossière est ensuite broyée dans un mortier d'agate, ou mieux triturée avec de l'eau sur une plaque d'agate. Lorsqu'on croit qu'une grande partie en est suffisamment atténuée, on verse le tout dans un verre, et on ajoute de l'eau, puis on remue avec un tube de verre, et on laisse reposer pendant quelques instans, afin que la poudre grossière se rassemble au fond. La plus fine poudre reste encore en suspension dans l'eau, avec laquelle on la verse dans un autre verre. On broie de nouveau la poudre grossière dans le mortier, et on répète l'opération qui vient d'être décrite. On laisse à la poudre suspendue dans l'eau le temps nécessaire pour qu'elle se dépose complétement; lorsqu'elle est toute rassemblée au fond du vase, on la sépare du liquide par la décantation, et on la fait sécher. L'eau décantée tient encore en suspension une petite quantité de la combinaison pulvérisée; pour l'obtenir, il faut évaporer la liqueur jusqu'à siccité, car on ne saurait l'en séparer par la filtration.

Dans la plupart des cas, lorsqu'il n'est pas nécessaire d'employer le silicate réduit au dernier degré de pulvérisation, on se contente de le broyer avec de l'eau, dans un mortier d'agate, et de verser ensuite une grande quantité d'eau dans le mortier; après avoir remué le tout, on aspire le liquide, avec la poudre qu'il tient en suspension, dans un tube de verre ouvert aux deux bouts, et on le fait tomber dans un vase. La poudre la plus grossière reste au fond du mortier; on la broie de nouveau.

Lorsque la substance qu'on broie est moins dure que l'agate, on peut bien admettre qu'elle ne détachera rien du mortier par usure. Mais si elle est plus dure, ce qui néanmoins n'arrive que rarement, cet effet doit avoir lieu. C'est une circonstance très-fâcheuse, puisqu'il est difficile de déterminer combien le mortier a perdu par l'usure. On a proposé de peser exactement la poudre grossière qu'on veut broyer dans le mortier, et de mettre ensuite sur le compte de l'usure l'augmentation de poids que

présente la poudre fine. Mais comme cette détermination est très-difficile, et qu'on n'y peut que rarement arriver avec exactitude, il vaut presque mieux broyer la poudre grossière dans un petit mortier dont on a fait la tare avec des balances propres à peser de grands poids avec précision; si, après l'opération, le mortier pèse un peu moins, il faut l'attribuer à ce que de l'agate a été usée par le frottement. Comme l'agate est presque uniquement formée d'acide silicique pur, le poids de ce qui a été détaché par l'usure est ensuite déduit de celui de l'acide silicique qu'on obtient, et de celui du silicate soumis à l'analyse. Mais cette méthode est également difficile à suivre. Cependant les silicates peu nombreux qui sont facilement décomposés par le carbonate potassique, et qui surpassent l'agate en dureté, peuvent être divisés dans un mortier d'acier, de la manière que j'indiquerai plus loin.

La quantité de poudre fine qu'on destine à l'analyse est mise dans un petit creuset de platine taré, où on la fait sécher et rougir doucement, jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de son poids; alors on la pèse. Si la substance contient de l'oxide ferreux, ou un autre oxide dont la composition change par l'effet de la calcination, il ne faut pas faire rougir la poudre avant de la peser, et l'on doit se contenter de la sécher. Lorsqu'elle est sèche, on la fait tomber avec soin dans un creuset de platine plus grand; souvent il en reste une très-faible quantité dans le petit creuset, de sorte qu'on doit avoir soin de peser une seconde fois celui-ci; on reconnaîtra ordinairement ainsi qu'il s'y trouve encore quelques milligrammes de poudre, qu'on soustrait du total de celle qui va être analysée.

La poudre est mêlée très-soigneusement, dans le grand creuset de platine, avec trois fois et demie ou quatre fois son poids de carbonate potassique pur, qu'il faut avoir eu soin préalablement de broyer dans un mortier *échauffé*. Le mélange s'exécute au moyen d'un petit tube de verre; on doit continuer à remuer jusqu'à ce qu'il soit parfait, et qu'on n'aperçoive plus de petits grumeaux de poudre; il ne faut pas non plus le faire durer trop long-temps, parce que le carbonate potassique s'humecterait. Ce qui reste adhérent au tube en est soigneusement détaché avec une plume sèche.

En place de carbonate potassique, on peut aussi se servir de carbonate sodique, après l'avoir dépouillé de son eau. L'avantage que ce sel a sur le carbonate potassique consiste en ce qu'il ne s'humecte pas quand on le mêle avec la poudre à analyser. En outre il en faut moins que de carbonate potassique.

Lorsque le mélange est terminé, on ferme le creuset avec un couvercle, et on le met dans un fourneau à vent, entre des charbons. On donne d'abord un feu faible, mais on ne tarde pas à l'augmenter, de manière que le creuset reste exposé à la chaleur rouge pendant une demi-heure ou une heure entière. Comme un creuset en platine s'altère souvent lorsqu'on le fait rougir entre des charbons, et qu'il s'y couvre sur certains points, mais principalement au couvercle, d'une masse fondue qui résulte de l'acide silicique et des oxides de la cendre du charbon, et qu'on a de la peine à détacher de sa surface, on le place dans un creuset de Hesse ayant, non pas la forme conique ordinaire, mais une forme cylindrique, et on couvre celui-ci d'un couvercle. Il résulte aussi de cette précaution, que le creuset de platine ne peut pas tomber de côté, lorsque les charbons sont consumés.

Suivant que la substance qu'on analyse renferme plus ou moins d'acide silicique, la masse contenue dans le creuset est complètement fondue, ou seulement agglutinée, les quantités de carbonate potassique qu'on y a ajoutées étant d'ailleurs à peu près égales. Si la combinaison contient du manganèse, cette masse a une teinte verte bleuâtre ou verte, suivant que le métal y est plus ou moins abondant. On renverse le creuset sur un verre à patte, dans lequel on cherche à faire tomber la masse, en comprimant et ployant légèrement le creuset; on y parvient sans peine quand elle n'est qu'agglutinée, cas dans lequel elle se détache ordinairement tout d'une pièce; la chose réussit moins bien lorsque la masse est fondue; quelque effort qu'on fasse, il en reste toujours une grande quantité dans le creuset. On ramollit cette masse restante avec de l'eau, et on en fait ainsi tomber tant qu'on peut dans le verre. Quant aux dernières parcelles qui demeurent adhérentes au creuset, on verse dessus de l'acide hydrochlorique étendu, qui les dissout et les détache aisément. Il est plus facile aussi de retirer du creuset les portions plus considérables de la masse en ayant recours à l'acide hydrochlorique, qu'en les ramollissant avec de l'eau, mais il faut alors agir avec circonspection, car lorsqu'on ajoute une grande quantité d'acide à la fois, le dégagement d'acide carbonique produit une vive effervescence qui pourrait aisément entraîner de la perte.

Si la masse calcinée contient du manganèse, du cérium ou du chrome, il ne faut la ramollir dans le creuset qu'avec de l'eau, parce que les degrés élevés d'oxidation de ces métaux décomposent de l'acide hydrochlorique et en dégagent du chlore, qui attaquerait le creuset de platine. C'est ce qui arrive même déjà lorsque la combinaison contient seulement un à deux centièmes d'oxide manganeux.

Dès que la masse calcinée se trouve réunie dans le verre, on acidifie la liqueur qui la surnage, en y ajoutant de l'acide hydrochlorique. Il faut agir avec circonspection, et ne verser l'acide que par petites portions, afin d'éviter une effervescence trop vive. Lorsque cette effervescence, qui est toujours forte, a cessé, on dépose le verre dans un endroit

chaud, après une digestion suffisante, tout est décomposé. Une grande partie de l'acide silicique reste sous la forme de flocons déliés, une autre portion se dissout dans la liqueur. Souvent aussi la totalité de l'acide silicique se dissout pendant le traitement par l'acide hydrochlorique : c'est ce qui arrive surtout quand on a employé une grande quantité de carbonate potassique, quand on s'est servi de beaucoup d'eau pour ramollir la substance fondue, mais principalement lorsque la combinaison ne contient qu'une petite quantité d'acide silicique.

C'est maintenant qu'on peut voir si la substance qu'on analyse a été complétement décomposée par la calcination avec le carbonate potassique. Pour s'en assurer, on frotte un tube de verre le long des parois et sur le fond du verre : s'il y a de la poudre non décomposée, on la reconnaît de suite au grincement qui se fait entendre.

La liqueur acide est évaporée jusqu'à siccité, avec l'acide silicique qui s'est séparé. Cette évaporation peut être exécutée dans une capsule de platine ou, à son défaut, dans une capsule de porcelaine. Lorsqu'il y a du manganèse, du cérium ou du chrome, c'est toujours dans une capsule de porcelaine qu'on la fait. L'évaporation a lieu sur un bain de sable, à une douce chaleur, qui doit surtout ne pas être trop forte sur la fin. Le papier gris dont on couvre la capsule, afin qu'il ne tombe point de poussière dans la liqueur, doit être renouvelé très-souvent, parce que les vapeurs d'acide hydrochlorique ne tardent pas à le corroder. Quand la liqueur se trouve réduite au point de commencer à être épaisse et peu coulante, on n'emploie plus qu'une chaleur extrêmement douce ; car, si l'on chauffait davantage, l'acide silicique séparé sous la forme de gelée, pourrait donner lieu à une projection qui frapperait l'analyse d'incertitude. Si l'on veut accélérer l'évaporation au moyen d'une chaleur plus élevée, il faut avoir soin, tant qu'elle dure, de remuer continuellement la masse épaisse avec une baguette de verre. On ne cesse de chauffer que quand tout est devenu parfaitement sec. Lorsque l'évaporation se fait au bain d'eau, on n'a plus à craindre que la masse jaillisse, fût-elle gélatineuse. Vers la fin de l'évaporation, il faut, pour dessécher complétement la masse, employer une chaleur plus forte que celle qui peut être développée par un bain d'eau.

Après le refroidissement, on humecte uniformément la masse sèche avec de l'acide hydrochlorique concentré, et on la laisse en contact avec cet acide, à froid, pendant une demi-heure. Ensuite on verse de l'eau dessus, toutes les parties de la substance qui sont combinées avec de l'acide hydrochlorique se dissolvent, tandis que l'acide silicique reste. On réunit celui-ci sur un filtre, et on le lave bien ; puis on le fait sécher parfaitement, on le rougit au feu, et on en détermine le poids.

La liqueur hydrochlorique séparée de l'acide silicique par la filtration, est traitée comme il a été dit p. 380, quand j'ai parlé de la marche à suivre dans l'analyse des substances silicifères qui sont décomposées par les acides.

Les diverses substances qu'on obtient à part dans ces analyses, sont également accompagnées de très petites quantités d'acide silicique, dont il faut déterminer le poids toutes les fois qu'il s'agit d'analyses rigoureuses.

S'il y avait de l'oxide ferreux dans la substance, la dessiccation de la dissolution hydrochlorique l'a transformé complétement en oxide ferrique ; ce qui rend inutile toute addition d'acide nitrique, dont on doit d'ailleurs s'abstenir pour d'autres motifs.

On humecte la masse desséchée avec de l'acide hydrochlorique, parce que, pendant le cours de l'évaporation, surtout vers la fin, lorsque la masse commence à se dessécher et qu'on augmente la chaleur, plusieurs substances perdent leur acide et deviennent par là insolubles dans l'eau. La magnésie, l'alumine et l'oxide ferrique sont surtout celles qui deviennent en grande partie insolubles dans l'eau par l'effet d'une forte dessiccation. On ne peut plus les dissoudre dans l'eau qu'après les avoir préalablement humectées avec de l'acide hydrochlorique, mais la dissolution n'a pas lieu d'une manière complète lorsqu'on se contente de verser sur la masse sèche de l'eau à laquelle on a ajouté de l'acide hydrochlorique. Dans ce cas, s'il y a beaucoup d'oxide ferrique, on obtiendra toujours de l'acide silicique rougeâtre et contenant une certaine quantité de cet oxide ; ce qui n'a jamais lieu lorsque, avant d'ajouter de l'eau à la masse sèche, on la traite par l'acide hydrochlorique.

Détermination des alcalis fixes dans des combinaisons silicifères. — Lorsqu'une combinaison qui contient de l'acide silicique a été décomposée par la fusion avec du carbonate potassique, presque toutes les substances qui entrent dans sa composition peuvent ensuite être déterminées quantitativement à la manière ordinaire. Mais il faut employer un autre procédé pour arriver à la détermination quantitative des alcalis fixes, quand les composés silicifères en contiennent. Dans ce cas, lorsqu'on dispose d'une quantité suffisante de substance, on en décompose ordinairement une partie avec du carbonate potassique, pour déterminer la quantité de l'acide silicique et de la plupart des autres principes constituans, tandis qu'une autre partie est consacrée à la détermination des alcalis fixes. Cependant on rencontre ici des difficultés qui sont surtout cause que la plupart des méthodes dont on a proposé l'emploi ne permettent jamais d'arriver à une détermination rigoureuse de la quantité des alcalis, mais en procurent presque toujours moins qu'il n'y en a réellement dans la substance.

On a plusieurs méthodes pour déterminer

quantitativement les alcalis dans les substances silicifères qui ne se laissent point décomposer par les acides. Je ne citerai que celles qui peuvent réellement donner des résultats exacts, quand on les emploie avec circonspection. On peut, pour arriver à ce but, décomposer la substance soit par le carbonate barytique, soit par le spath fluor, soit par l'acide hydrofluorique.

Décomposition des combinaisons silicifères au moyen du carbonate barytique. — Quand on veut décomposer la substance silicifère par du carbonate barytique, il faut commencer par la réduire en poudre extraordinairement fine, plus fine encore que lorsqu'on doit en opérer la décomposition par le moyen du carbonate potassique. On pèse ensuite la quantité de cette poudre sur laquelle on juge à propos d'opérer, et on la mêle de la manière la plus intime, dans un creuset de platine, avec cinq à six fois son poids de carbonate barytique très-pur. Ce dernier ne doit pas avoir été précipité de la dissolution d'un sel barytique par un carbonate alcalin fixe, parce que alors il pourrait contenir une petite quantité d'alcali. Le carbonate ammoniacal est le seul réactif auquel on puisse avoir recours pour le précipiter, lorsqu'il s'agit de l'appliquer à l'usage dont je parle ici.

Le mélange des deux poudres doit être opéré avec la plus grande exactitude, parce que c'est principalement de cette circonstance qu'il dépend que la décomposition soit complète. La combinaison est décomposée bien plus difficilement par le carbonate barytique que par le carbonate potassique, ce qui tient à ce que, le carbonate potassique venant à fondre, il entre en contact avec toutes les parties de la poudre, même quand le mélange n'a pas été parfait : aussi la fusion avec ce sel décompose-t-elle presque toujours complétement la combinaison. Le carbonate barytique ne fond point, et ne fait que s'agglutiner avec les substances silicifères ; encore même cet effet n'a-t-il lieu qu'autant que chaque molécule de la combinaison est entourée d'une sorte d'enveloppe de carbonate barytique. Tel est le motif pour lequel on doit mettre beaucoup de soin à exécuter le mélange, et y consacrer au moins une demi-heure de temps.

Après le mélange on expose le creuset de platine à une très-forte chaleur, qui doit être plus élevée que si on employait du carbonate potassique pour opérer la décomposition. Plus la chaleur est forte ici, et plus celle-ci est complète. Après le refroidissement absolu, on traite la masse calcinée de même que si la substance avait été fondue avec du carbonate potassique. On fait tomber la masse agglutinée dans un verre à patte, et on la met digérer avec de l'acide hydrochlorique. Cependant il faut que l'acide soit étendu d'une assez grande quantité d'eau, et l'on ne doit pas l'employer en trop grand excès, parce que le chlorure barytique qui prend naissance se dissout difficilement dans l'acide hydrochlorique, surtout quand il n'est point étendu de beaucoup d'acide.

Après que la décomposition de la masse par l'acide est achevée, il faut examiner soigneusement s'il reste encore de la poudre non décomposée : c'est ce qui arrive souvent lorsque le mélange de la substance avec le carbonate barytique n'a pas été très-intime. Il vaudrait presque mieux, en pareil cas, recommencer une nouvelle analyse, si on avait une assez grande quantité de substance à sa disposition : ne le peut-on, ou ne le veut-on pas, il faut chercher à séparer l'acide silicique léger et floconneux de la poudre pesante et indécomposée, en ayant recours à la lévigation, on détermine ensuite le poids de ce qui ne s'est point décomposé, et on le déduit de la quantité de combinaison qui a été mise en expérience.

La quantité d'acide silicique mis à nu est plus grande quand on s'est servi de carbonate barytique que quand on a employé du carbonate potassique pour opérer la décomposition. Cependant il en reste toujours une quantité considérable dissoute dans la liqueur acide. Pour séparer cette dernière, on procède de la même manière qu'il a été dit p. 363. On évapore la liqueur jusqu'à parfaite siccité. La masse sèche est ensuite humectée avec de l'acide hydrochlorique, et laissée en repos pendant une demi-heure, afin que l'acide ait le temps d'agir. Ensuite on ajoute de l'eau. L'acide silicique reste sans se dissoudre. Il ne faut jamais négliger d'en déterminer le poids, lors même qu'une autre analyse faite par la décomposition au moyen du carbonate potassique aurait déjà donné la quantité de l'acide silicique dans la substance qu'on examine. Si les poids des deux quantités d'acide silicique qu'on a obtenues s'accordent ensemble, on peut être pleinement convaincu que la substance a été tout aussi bien décomposée par le carbonate barytique que par le carbonate potassique.

On verse de l'acide sulfurique dans la liqueur hydrochlorique séparée de l'acide silicique par la filtration : la baryte se précipite à l'état de sulfate barytique. Il faut se garder de mettre un grand excès d'acide sulfurique, parce que moins cet excès est considérable, et mieux ensuite on parvient à déterminer la quantité de l'alcali. La masse volumineuse de sulfate barytique qu'on a obtenue est lavée : on doit continuer long-temps le lavage lorsque la combinaison que l'on analyse contient beaucoup de chaux. Quand la quantité de cette dernière est considérable, on ne lave pas le sulfate barytique jusqu'à ce qu'il ne contienne plus de sulfate calcique, mais seulement jusqu'à ce qu'on croie que tout le sulfate alcalin a été entraîné.

Ensuite on verse ordinairement dans la liqueur de l'ammoniaque, qui précipite de l'oxide ferrique et de l'alumine. Il est bon de déterminer les quantités de ces deux substances à part, et de les comparer avec celles qu'on a obtenues

dans l'autre analyse, où la substance avait été décomposée par du carbonate potassique. On filtre la liqueur, et, au moyen de l'oxalate ammonique, on précipite le sulfate calcique qu'elle tient en dissolution, s'il y en a. Si maintenant il ne s'y trouve ni magnésie, ni oxide manganeux, ni aucune autre substance qui ne soit pas précipitée du tout, ou qui ne le soit qu'incomplètement par l'ammoniaque, la liqueur séparée par la filtration du précipité auquel l'oxalate ammonique a donné naissance, ne contient en principes fixes, que des alcalis, qui y sont à l'état de sulfates. On évapore cette liqueur jusqu'à siccité, et on fait rougir le résidu sec, ce qui volatilise les sels ammoniques; il reste du sursulfate alcalin.

En faisant rougir la masse sèche, il faut user d'une circonspection extrême, parce que c'est précisément dans le cours de cette opération que peut avoir lieu la plus grande perte d'alcali. En effet, outre le sulfate alcalin fixe, la masse sèche contient du sulfate ammonique, du chlorure ammonique, et aussi de l'oxalate ammonique, quand on a employé ce réactif pour précipiter la chaux. Parmi ces substances, le chlorure ammonique se volatilise aisément à la chaleur rouge. La petite quantité d'oxalate ammonique se convertit en carbonate ammoniacal, qui s'échappe aussi sans pouvoir occasioner de perte. Mais le sulfate ammonique fond quand on le chauffe et entre ensuite en ébullition; il résulte de là une assez forte projection, d'où peut provenir la perte d'une certaine quantité du sulfate alcalin fixe. Plus l'excès d'acide sulfurique qu'on a employé pour précipiter la baryte est faible, plus il est facile d'expulser les sels ammoniques, parce qu'alors il n'y a que peu de sulfate ammonique. Pour faire rougir la masse sèche, le mieux est de la mettre d'abord dans une large capsule de platine, où l'on a moins à craindre les effets de la projection. Lorsque presque tous les sels volatils sont dissipés, on fait tomber le résidu, par le moyen d'un peu d'eau, dans une petite capsule de platine tarée, ou dans un creuset de platine, on l'évapore jusqu'à siccité, et on le fait rougir. Comme ce résidu consiste en sursulfate alcalin, il faut y ajouter du carbonate ammoniacal tandis qu'on le fait rougir (p. 234), on obtient alors du sulfate alcalin neutre, dont on détermine le poids, d'après lequel on calcule la quantité de l'alcali.

Lorsque de la magnésie existe en même temps qu'un alcali dans la substance qu'on veut examiner, la détermination est plus difficile encore et accompagnée d'une perte plus considérable. Dans ce cas, prenant la liqueur qui a été séparée de l'oxalate calcique par la filtration, et qui ne contient plus en principes fixes que de la magnésie et de l'alcali, on y ajoute la dissolution d'une très-petite quantité de magnésie qui a été précédemment précipitée par l'ammoniaque. Ensuite on l'évapore jusqu'à siccité, on détermine le poids collectif du sulfate alcalin et du sulfate magnésique, et on les sépare l'un de l'autre, par une dissolution d'acétate barytique, en suivant la marche qui a été tracée précédemment, p. 244.

Comme il est très-difficile de déterminer rigoureusement la quantité du sulfate alcalin fixe, lorsque du sulfate ammonique l'accompagne, on suit souvent une autre marche dans cette analyse. On ajoute du carbonate ammoniacal à la liqueur hydrochlorique qui a été séparée de l'acide silicique par la filtration, ce réactif précipite du carbonate barytique, ainsi que des carbonates aluminique, ferrique, etc. Alors, après avoir évaporé la liqueur filtrée, et fait rougir le résidu sec, on obtient l'alcali à l'état de chlorure métallique. Cependant cette méthode ne donne point un résultat exact. Le carbonate barytique n'étant pas absolument insoluble, et la quantité de ce sel étant assez considérable, il s'en dissout toujours plus ou moins pendant le lavage; le carbonate barytique dissous, qui se trouve en présence du chlorure ammonique dans la liqueur, est converti en chlorure barytique, de sorte que le chlorure du métal alcalin qu'on obtient contient toujours une certaine quantité de ce sel.

Décomposition des combinaisons silicifères au moyen du nitrate barytique. — Autrefois on s'est servi du nitrate barytique, au lieu du carbonate barytique, pour arriver au même but, mais l'emploi de ce sel présente plus de difficultés. Le nitrate barytique se décompose pendant la calcination, et c'est la baryte pure qu'il laisse qui seule opère la décomposition de la substance silicifère. Cependant comme la baryte pure attaque le creuset de platine à la chaleur rouge, on est forcé d'exécuter la décomposition dans un creuset d'argent, mais un tel vase ne supporte pas une très-forte chaleur. En outre, lorsqu'on a tiré du creuset la plus grande partie de la masse rougie, en la ramollissant avec de l'eau, et qu'on emploie de l'acide hydrochlorique pour la détacher complètement des parois, l'acide silicique qui se trouve mis à nu ensuite contient du chlorure argentique. Cependant ce qu'il y a de plus désagréable dans cette décomposition, c'est qu'en se décomposant par l'action de la chaleur rouge, le nitrate barytique passe avec une facilité extraordinaire par dessus les bords du creuset. La meilleure manière de parer à cet inconvénient consiste, après avoir soumis le nitrate à une chaleur assez forte pour qu'ensuite il ne décrépite plus, à chauffer d'abord très-doucement, sur une lampe à double courant d'air, le creuset d'argent contenant le mélange de sa poudre avec celle du nitrate, à augmenter peu à peu la chaleur, et à continuer ainsi jusqu'à ce que la masse ait cessé de monter et que le nitrate barytique soit presque entièrement décomposé. Ensuite on place le creuset entre des charbons, et l'on pousse la chaleur jusqu'au degré que l'argent peut supporter sans fondre. Une fois la masse refroidie,

on la traite absolument de même que si, au lieu de nitrate barytique, on avait employé du carbonate barytique.

Comme le nitrate barytique est susceptible de fondre, il peut opérer plus facilement la décomposition complète de la substance qu'on analyse, d'autant mieux que la baryte mise en évidence par la calcination exerce une plus puissante action que le carbonate barytique. Cependant il ne convient d'employer cette méthode qu'à l'égard des substances qu'on ne peut point atténuer convenablement par la lévigation, comme le mica, ou quand il s'agit de celles qui résistent à l'action du carbonate barytique.

Le creuset d'argent dont on se sert dans ces analyses, doit être très-fort, parce qu'autrement il se fendillerait, à une température rouge, et laisserait échapper une partie de la masse en fusion.

Décomposition des combinaisons silicifères au moyen du spath fluor. — *Berzélius* a le premier proposé la méthode qui consiste à recourir au spath fluor pour déterminer quantitativement les alcalis fixes dans les substances silicifères que les acides ne peuvent point décomposer. On procède pour cela de la manière suivante. Après avoir réduit la substance silicifère en poudre très-fine, par la lévigation, on la mêle très-intimement, dans une capsule ou dans un grand creuset de platine, avec environ cinq parties de spath fluor, qui doit être exempt de tous métaux étrangers. Il n'est point nécessaire de soumettre le spath fluor à la lévigation, et il suffit de le bien pulvériser. Ensuite, au moyen d'une spatule en platine, on délaie le tout dans assez d'acide sulfurique concentré pour le réduire en bouillie. On chauffe alors peu à peu la capsule; il se dégage du gaz fluoride hydrique et du gaz fluoride silicique. On pousse la chaleur jusqu'à faire rougir faiblement le vaisseau de platine, afin de dissiper tout l'acide sulfurique libre. L'acide silicique de la substance qu'on analyse se trouve alors volatilisé. S'il y a de l'alumine, elle s'est bien combinée avec l'acide sulfurique, mais la faible calcination a dégagé une partie de cet acide, ce qui fait que, quand on traite le résidu par l'eau, la plus grande partie de l'alumine reste sans se dissoudre.

Cependant comme il importe souvent d'en déterminer la quantité, après avoir volatilisé l'acide sulfurique libre, on humecte uniformément le résidu avec de l'acide hydrochlorique, qu'on laisse agir dessus, à froid, pendant une heure ou plus. Ensuite, avec de l'eau, on fait tomber le tout dans un verre à pattes, on y ajoute une plus grande quantité d'eau, et l'on fait digérer à chaud pendant long temps. Ce qui reste sans se dissoudre consiste principalement en sulfate calcique, qu'on recueille sur un filtre, et qu'on lave.

Pour voir si le résidu a été suffisamment lavé, et dans le cas où la substance qu'on analyse contient de l'alumine, on ajoute de l'ammoniaque à une partie de l'eau de lavage qui a coulé en dernier lieu. Si l'on voit paraître un précipité d'alumine, il faut continuer à laver jusqu'à ce que l'ammoniaque ne signale plus la présence de cette terre dans l'eau du lavage. Les eaux de lavage qu'on a essayées ne doivent point être jetées : il faut les réunir à la liqueur hydrochlorique filtrée.

On sursature ensuite celle-ci avec de l'ammoniaque, et on réunit aussi promptement que possible sur un filtre le précipité qui s'est produit, afin qu'il ne puisse pas s'y mêler de carbonate calcique. Au reste, comme la quantité de sulfate calcique tenue en dissolution est considérable, il est difficile, avec l'excès d'ammoniaque existant dans la liqueur, d'éviter qu'il se forme du carbonate calcique. Le précipité contient la totalité de l'alumine et de l'oxide ferrique : on détermine les quantités de l'une et de l'autre, afin de les comparer avec celles que l'on a obtenues dans l'autre analyse, en décomposant la substance par le carbonate potassique. Cependant on ne doit pas perdre de vue que le précipité contient presque toujours de la chaux. Il est donc nécessaire de le dissoudre dans de l'acide hydrochlorique, de précipiter encore une fois l'alumine et l'oxide ferrique de cette dissolution, par le moyen de l'ammoniaque.

En versant de l'oxalate ammonique dans la liqueur séparée de l'alumine et de l'oxide ferrique par la filtration, on précipite la chaux du sulfate calcique qu'elle tient en dissolution. On évapore jusqu'à siccité le liquide séparé du précipité d'oxalate calcique par la filtration, et on fait rougir le résidu sec. L'alcali reste à l'état de sursulfate, que l'on traite encore par du carbonate ammoniacal. La calcination de la masse sèche présente moins de difficulté dans cette analyse, parce que la quantité de sulfate ammonique n'est ordinairement point aussi considérable que quand on a traité la substance silicifère par le carbonate ou par le nitrate barytique.

Décomposition des combinaisons silicifères au moyen de l'acide hydrofluorique. — Quand on possède une cornue en platine, on peut, pour déterminer l'alcali dans les silicates, recourir à l'acide hydrofluorique, comme moyen de décomposer ceux qui ne sont point décomposables par les acides. L'emploi de l'acide hydrofluorique a de très-grands avantages sur celui du spath fluor, car il permet de déterminer non-seulement l'acide silicique, mais encore tous les autres principes constituans de la substance, sans excepter la chaux. Cette méthode, que *Berzélius* a proposée aussi le premier, est celle qui donne le résultat le plus exact, et elle le fournit beaucoup plus vite que celle par le spath fluor, attendu que, dans ce dernier cas, il faut un laps de temps très-long pour enlever, à l'aide

du lavage, la masse considérable de sulfate calcique. Cependant, lorsqu'on veut y avoir recours, il faut avoir de l'acide hydrofluorique très-concentré, qui ait été préparé depuis peu, parce que cet acide ne tarde pas à perdre de sa force quand on le garde.

Pour préparer l'acide hydrofluorique, on prend du spath fluor réduit en poudre et qui soit exempt de toute substance métallique étrangère, particulièrement de pyrite cuivreuse : on le met dans la partie inférieure de la cornue, dont on a enlevé la partie supérieure, et on verse dessus assez d'acide sulfurique pour que le tout, remué avec une spatule en platine, prenne la forme d'une bouillie épaisse. On remet alors en place la partie supérieure de la cornue, et on introduit le col de celle-ci dans un creuset de platine contenant un peu d'eau. Ce col doit toucher à la surface du liquide, de manière qu'une partie le dépasse et que l'autre y plonge. On distille l'acide à la faible chaleur d'une petite lampe à esprit-de-vin, et l'on continue jusqu'à ce que l'acide aqueux du creuset fume beaucoup après qu'on a retiré la cornue : car il n'y a qu'un acide fumant qui puisse opérer la décomposition complète de la substance silicifère qu'on analyse.

On verse peu à peu cet acide sur une quantité pesée de substance réduite en poudre extrêmement fine. Le mieux est d'opérer dans une grande capsule de platine, car l'action est si vive que l'acide entre ordinairement en ébullition et produit des éclaboussures, qui pourraient entraîner de la perte, si la décomposition s'exécutait dans un très-petit vaisseau. On remue fréquemment le tout avec une spatule en platine, puis on ajoute avec précaution de l'acide sulfurique, après quoi, on évapore jusqu'à siccité, à une chaleur d'abord très-douce, mais que l'on augmente par degrés. Dans les commencemens, il se dégage du gaz fluoride silicique et du gaz fluoride hydrique. L'acide sulfurique qui a été mis en excès, ne se volatilise qu'à une chaleur plus élevée, et qui doit aller jusqu'à rougir faiblement le fond de la capsule. Après le refroidissement, on humecte la masse sèche avec de l'acide hydrochlorique concentré, lorsque cet acide a exercé une réaction suffisante, on ajoute de l'eau, qui dissout tout, à l'exception d'un faible résidu d'acide silicique, auquel la présence de l'eau n'a pas permis de s'échapper sous la forme de gaz fluoride silicique. Pendant qu'on filtre, l'acide silicique passe souvent avec la liqueur à travers le papier. Cependant lorsqu'on a eu soin de chauffer préalablement cette liqueur elle se laisse très-bien filtrer. Mais il est souvent nécessaire de la filtrer plusieurs fois de suite, pour la séparer complètement de l'acide silicique. On lave celui-ci, on le calcine au rouge, on le pèse et on en retranche le poids de celui de la substance employée pour l'analyse.

On peut aussi traiter de nouveau cette poudre pierreuse par l'acide hydrofluorique pour la dissoudre complètement, alors il n'est pas besoin de la recueillir sur un filtre, on n'a qu'à en décanter soigneusement la liqueur claire.

La dissolution hydrochlorique filtrée contient maintenant, à l'exception de l'acide silicique, tous les principes constituans de la substance qu'on examine. On l'analyse par la même méthode que celle qui a déjà été plusieurs fois développée précédemment. Lorsque la substance contient de la chaux, cet oxide peut aussi être déterminé d'une manière complète. Cependant, comme le sulfate calcique est peu soluble dans l'eau, il faut laver le résidu insoluble jusqu'à ce qu'on ait enlevé la totalité de ce sel.

Cette méthode permet de déterminer l'alcali très-bien et avec une grande exactitude, parce qu'il ne peut jamais alors y avoir qu'une très-petite quantité de sulfate ammonique à séparer du sursulfate alcalin par la volatilisation.

Cependant toutes les substances silicifères ne sont point décomposées complètement par l'acide hydrofluorique, mais on reconnaît de suite que la décomposition n'est pas complète, lorsqu'en versant l'acide fumant sur la combinaison, il ne se produit pas une réaction vive et un très grand dégagement de chaleur. On a lieu de croire que les substances qui résistent au carbonate potassique sont rebelles aussi à l'acide hydrofluorique. Quand on veut déterminer la quantité des alcalis fixes dans ces sortes de substances, le mieux est d'avoir recours à la décomposition par le nitrate barytique, en s'y prenant de la manière que je développerai plus loin.

Il ne faut pas employer une cornue de plomb pour préparer l'acide hydrofluorique qu'on destine à ces analyses, car il serait impossible alors d'éviter que l'acide produit tînt un peu d'oxide plombique en dissolution.

La décomposition des combinaisons silicifères au moyen de l'acide hydrofluorique ayant tant d'avantage sur les autres méthodes, il convient, dans une foule de cas, lorsqu'on veut obtenir des résultats fort exacts, d'y soumettre les substances silicifères qui résistent à l'action de l'acide hydrochlorique, celles mêmes dans la composition desquelles il n'entre pas d'alcalis fixes, pourvu qu'on ait en sa possession une cornue de platine pour préparer l'acide hydrofluorique. Mais il est bon aussi, en pareille circonstance, de décomposer une autre portion de la substance par le carbonate potassique, afin d'obtenir immédiatement la quantité de l'acide silicique, et de ne point la déterminer uniquement d'après la perte.

Décomposition des combinaisons silicifères par l'hydrate potassique ou sodique ou par le carbonate barytique à une chaleur rouge-blanc. — Il me reste encore à parler de l'analyse des substances silicifères qui résistent à l'action du carbonate potassique. Parmi celles qu'on rencontre dans la nature, il n'y en a qu'un petit

nombre qui se rangent ici. Ces substances se font remarquer par une très-grande dureté, aussi leur pulvérisation dans un mortier d'agate présente-t-elle des difficultés provenant de ce que, pendant l'opération, il se détache de la masse du mortier une quantité de matière qu'il est difficile de déterminer. Cependant presque toutes les substances dont il s'agit paraissant ne point être décomposées par l'acide hydrofluorique liquide, on peut se servir d'un acide hydrofluorique non fumant et étendu, pour dissoudre ce qui a été détaché de la masse du mortier, et qu'on peut considérer comme de l'acide silicique pur; il ne reste plus ensuite que la substance qu'on veut examiner. On met la poudre sèche dans une capsule de platine, on verse l'acide dessus, on remue le tout avec une spatule en platine, et on décante la liqueur quand la poudre s'est déposée, alors on lave cette poudre avec de l'eau, et l'on continue de même jusqu'à ce qu'elle n'altère plus le papier de tournesol bleu. On fait alors sécher la poudre épuisée.

Mais on peut se servir aussi, pour diviser ces substances très-dures, d'un mortier en acier qui a été décrit pour la première fois par *Abich* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XXIII, S. 309).

Toutes les parties de ce mortier sont forgées avec l'acier anglais le plus fin, polies avec le plus grand soin, et assemblées exactement.

Le pilon A (Pl. I, fig. 14) est assujetti dans un anneau B, de manière à ce qu'on puisse l'élever et l'abaisser facilement. La même relation existe entre l'anneau un peu conique et le mortier. Les morceaux à diviser étant placés dans l'endroit C, on fait descendre le pilon, au moyen d'un coup léger, avec un maillet. On l'élève alors un peu et on réitère le coup. En répétant ce procédé, il est bon de frapper de temps en temps contre les côtés du mortier. La masse concassée peut ainsi s'étendre sur toute la surface inférieure du mortier, et, tandis que l'anneau qui monte et qui descend prévient toute perte, la poudre acquiert incontestablement le dernier degré de ténuité.

On traite par l'acide hydrochlorique dilué la poudre ainsi obtenue, pour la débarrasser de l'acier qui a été détaché par usure pendant le cours de l'opération, et dont la quantité moyenne ne s'élève jamais au-dessus d'un demi à un centième.

On se sert, pour décomposer ces substances, de l'hydrate potassique, dont l'emploi présente cependant beaucoup de difficultés. Ordinairement on n'a point recours à de l'hydrate sec; mais, après avoir mis dans un grand creuset d'argent la substance réduite en poudre très-fine par la lévigation, on verse dessus une dissolution concentrée de potasse, à l'égard de laquelle on sait combien elle contient d'hydrate potassique, et on évapore le tout jusqu'à siccité, en remuant continuellement avec une spatule d'argent. On fait ensuite rougir la masse sèche. L'opération ne peut être exécutée que dans un creuset d'argent, parce que l'hydrate potassique attaque trop ceux de platine. La masse jaillit pendant la calcination, ce qui oblige à n'employer d'abord qu'une chaleur faible, qu'on augmente peu à peu. Lorsque l'ébullition a cessé, on fait rougir autant que le creuset peut le supporter. Il est très-difficile, après l'opération, de retirer la masse du creuset. Si l'on emploie de l'acide hydrochlorique pour cela, l'acide silicique qui se sépare ensuite contient de petites quantités de chlorure argentique.

Berzelius (*Poggendorff's* Annalen, Bd. IV, S. 132) a heureusement évité, de la manière suivante, ces grands inconvénients qui se rattachent à l'emploi de l'hydrate potassique. Après avoir fait rougir et pesé la poudre de la substance qu'on veut examiner, on la mêle avec trois fois son poids de carbonate potassique ou sodique, dans un creuset de platine, et on pratique un enfoncement au milieu du mélange. Puis on chauffe doucement le creuset pendant un quart d'heure, sans fondre la masse. On laisse ensuite refroidir celle-ci, et on met, dans l'enfoncement qu'on y a pratiqué, un peu plus d'une partie d'hydrate potassique ou sodique. Cela fait, on chauffe de nouveau le creuset avec lenteur; l'hydrate alcalin s'insinue peu à peu dans les pores de la masse saline, sans qu'il y ait de projection, ce qui arriverait autrement, par la perte de l'eau. On augmente ensuite le feu, de manière que le creuset devienne rouge blanc. De cette manière le creuset de platine n'est point attaqué. On traite ensuite la masse rougie comme si elle avait été décomposée par du carbonate potassique.

En place de l'hydrate potassique ou sodique, on peut aussi, suivant *Abich* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XXIII, S. 310), employer le carbonate barytique, en mêlant ce sel avec la poudre pierreuse, et soumettant le mélange à une chaleur assez forte pour le faire entrer en fusion. La pierre en poudre, mêlée avec quatre fois son poids de carbonate barytique, dans un creuset de platine d'une hauteur d'environ deux pouces, est d'abord calcinée au-dessus d'une lampe à esprit-de-vin, jusqu'à ce qu'on commence à remarquer des fentes dans la masse faiblement agglutinée; après quoi on ferme bien le creuset, en l'enveloppant avec du fil de platine, et on le place dans un fort creuset de Hesse d'environ 4 pouces de hauteur, qu'on couvre avec un couvercle fermant exactement et qu'on porte dans un fourneau de fusion pareil à celui que *Sefström* a décrit le premier (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XV, S. 612). On le place d'abord sur un fromage bien ajusté à une hauteur telle que la partie inférieure du creuset se trouve précisément dans l'endroit le plus chaud du fourneau. Quand le creuset a atteint une incandescence modérée dans le fourneau déjà échauffé préalablement, on l'entoure de charbon jusqu'au couvercle, après quoi on remplit le fourneau, jusqu'au bord, de coak d'une grosseur convenable. A partir de ce moment on entretient constam-

ment un fort courant d'air au moyen du soufflet. Dès que le coak, qui se consume promptement, est descendu jusqu'au couvercle du creuset, on remplit derechef le fourneau. L'expérience doit faire connaître les précautions par lesquelles on prévient le ramollissement du creuset de Hesse, à la température du fer fondant, et la perte du creuset de platine qui s'y trouve renfermé. Le moment où le creuset de Hesse commence à se ramollir dépend évidemment de la construction du fourneau, ainsi que de la qualité du combustible et de la direction du feu. On doit déterminer ce moment par l'observation.

Le succès de l'expérience est surtout assuré lorsqu'on observe les trois points suivans. Il faut d'abord que le couvercle du creuset de Hesse s'adapte exactement, on doit en second lieu éviter l'injection d'une trop grande quantité d'air ; et, en troisième lieu, il ne faut pas prolonger la fusion au-delà d'un quart-d'heure.

Pour prévenir l'adhésion du creuset aux scories et au fromage, il faut, avant que les derniers charbons se soient entièrement consumés, retirer le creuset et le placer dans du sable pour qu'il se refroidisse insensiblement.

Le couvercle et le creuset se trouvent alors agglutinés ensemble avec une telle force, qu'ils forment une boîte parfaitement close, qu'il suffit de casser pour en retirer le creuset de platine intact.

Si l'expérience a bien réussi, la masse est parfaitement fondue et présente à sa surface des paillettes cristallines et brillantes. On peut facilement la détacher du creuset. On la traite par l'acide hydrochlorique étendu de la manière que j'ai décrite p. 364. La forte chaleur ayant fait perdre son acide carbonique au carbonate barytique, la masse se dissout dans les acides sans dégagement de gaz.

On peut aussi décomposer de cette manière, par le carbonate barytique, des substances qui ne contiennent point d'acide silicique et qui résistent d'ailleurs aux réactifs les plus puissans, tels que le spinelle, le pléonaste, le gahnite et le fer chromé.

Dans ces expériences il faut préférer le carbonate barytique aux carbonates potassique et sodique, qui ne décomposent point aussi complètement les substances précitées.

Examen de l'acide silicique obtenu dans les analyses des combinaisons silicifères. — Lorsqu'on a obtenu l'acide silicique d'après l'une des méthodes qui ont été décrites précédemment, il ne faut jamais omettre d'examiner s'il est réellement pur. Cette précaution doit surtout être observée dans les analyses des substances qui ne se laissent pas bien décomposer par le carbonate potassique. L'épreuve qu'on emploie et à laquelle on soumet principalement les petites quantités d'acide silicique qui se sont séparées quand on a dissous les autres principes constituans dans de l'acide hydrochlorique, consiste à fondre un peu de cet acide au chalumeau, sur du charbon, avec de la soude. Si l'on obtient un verre limpide et incolore, l'acide silicique est pur, ou du moins ne contient pas une très-grande quantité d'autres substances.

On peut très-souvent se contenter de cette épreuve dans les analyses de combinaisons silicifères faciles à décomposer par le carbonate potassique, attendu que l'acide silicique qu'on obtient alors est presque toujours pur. Mais quand la substance est difficile à décomposer, et qu'on ne peut en obtenir la décomposition que par l'hydrate potassique, l'acide silicique doit être examiné avec beaucoup plus de soin. Il peut souvent, dans ce cas, retenir encore une quantité considérable d'alumine, dont l'épreuve qui vient d'être décrite ne saurait dévoiler la présence ; car cette terre peut s'y trouver en grande proportion, sans que le verre qui résulte de la fusion avec la soude soit opaque. La quantité d'alumine contenue dans l'acide silicique s'élève fréquemment de douze à quinze pour cent, et quelque impur que soit alors ce dernier, il n'en donne pas moins un verre limpide quand on le fond avec de la soude. En pareil cas, il ne faut jamais négliger de fondre une partie de l'acide silicique qu'on a obtenu avec une quantité considérable de carbonate potassique, de traiter la masse fondue par l'acide hydrochlorique et d'évaporer la liqueur jusqu'à siccité. On humecte ensuite la masse sèche avec de l'acide hydrochlorique, puis on la traite par l'eau, on sépare, par la filtration, la liqueur hydrochlorique de l'acide silicique qui ne s'est pas dissous, et on la sursature avec de l'ammoniaque ; si elle reste parfaitement claire, on peut admettre que l'acide silicique était pur ; s'il se forme un précipité, celui-ci ne saurait provenir que d'une substance étrangère qui était mêlée avec l'acide silicique. Dans la plupart des cas, cette substance est de l'alumine ; car c'est surtout quand elles contiennent trop d'alumine qu'il arrive souvent aux combinaisons silicifères de ne point être décomposées complètement par le carbonate potassique.

L'acide silicique obtenu de combinaisons qu'on a décomposées par l'acide hydrochlorique, est principalement celui de la pureté duquel il importe encore de s'assurer. Lorsque la décomposition de la substance n'a point été complète, ou que cette substance était mêlée intimement avec de petites quantités d'autres combinaisons silicifères, et qu'on n'a pu séparer ces dernières que d'une manière incomplète par la lévigation, en suivant la marche qui a été tracée p. 360, la totalité de ces substances se trouve dans l'acide silicique mis à nu, qu'on parvient cependant très-bien à en débarrasser par le traitement avec une dissolution de carbonate potassique ou sodique. Après avoir fait rougir et pesé l'acide silicique, on verse dessus une dissolution de carbonate alcalin, et on fait bouillir le tout. Le mieux est d'exécuter cette opération dans une capsule de platine. Après l'ébullition,

on laisse refroidir la liqueur. Si la masse entière de l'acide silicique s'est dissoute, cet acide était parfaitement pur; si tout n'a pas été dissous, on donne aux petites quantités de substances insolubles le temps de bien se réunir au fond du liquide, on décante la dissolution claire, et on fait bouillir le résidu avec une nouvelle quantité d'une dissolution de carbonate potassique ou sodique, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. On réunit alors sur un filtre ce qui a refusé de se dissoudre, on le lave, et on en détermine le poids, qu'on déduit de celui de l'acide silicique. Il faut, dans cette expérience, employer un assez grand excès de carbonate alcalin pour qu'après le refroidissement, la dissolution de l'acide silicique ne se prenne point en gelée.

L'acide silicique qu'on a séparé de combinaisons décomposables seulement par la fusion avec du carbonate alcalin, peut aussi être soumis à cette épreuve, lorsque la décomposition de la substance par le carbonate alcalin est difficile à obtenir. Cependant on ne saurait découvrir de cette manière s'il contient de l'alumine, et on ne peut acquérir de certitude à cet égard qu'en suivant la méthode qui a été décrite précédemment, parce que l'alumine est susceptible de se dissoudre quand on la fait bouillir avec une dissolution concentrée de carbonate alcalin fixe.

On peut aisément, à l'aide des méthodes qui ont été indiquées précédemment, séparer l'acide silicique de la plupart des bases. J'ai déjà dit, dans la première Partie de cet ouvrage, page 110, que, dans la plupart des silicates naturels, l'acide silicique est presque toujours combiné avec les mêmes bases. Ces bases sont l'alumine, la chaux, la magnésie, l'oxide ferreux, une plus ou moins grande quantité d'oxide manganeux, et un alcali. Comme elles se dissolvent toutes dans l'acide hydrochlorique, on les trouve constamment dans la dissolution hydrochlorique qui a été séparée de l'acide silicique par la filtration. Si la base d'une combinaison silicifère artificielle ne se dissout point dans l'acide hydrochlorique, comme il arrive à l'oxide argentique et aussi à l'oxide plombique, alors au lieu d'acide hydrochlorique, on emploie de l'acide nitrique, ainsi que je l'ai déjà dit précédemment. Les cas où il s'agit de séparer quantitativement l'acide silicique d'un petit nombre de bases et d'acides qui existent dans quelques silicates naturels, sont les seuls où l'on ait à observer d'autres précautions particulières, dont il doit encore être question ici.

Séparation de l'eau dans des combinaisons silicifères. — Beaucoup de combinaisons silicifères qui existent dans la nature contiennent de l'eau. Toutes celles qui se trouvent dans ce cas, sont décomposables par l'acide hydrochlorique. La plupart du temps on détermine la quantité de l'eau d'après la perte qu'éprouve le poids d'une certaine quantité de la substance qu'on fait rougir dans un petit creuset de platine. Cependant la calcination enlève à la substance la propriété d'être décomposée par l'acide hydrochlorique; c'est pourquoi il faut procéder au reste de l'analyse avec une autre quantité de cette combinaison. Mais si l'on n'a que peu de cette dernière à sa disposition, un ou deux grammes, par exemple, et qu'on ne puisse exécuter qu'une seule opération pour déterminer toutes les substances qui entrent dans sa composition, il faut, après avoir déterminé la quantité d'eau qu'elle contient, recourir au carbonate potassique ou à l'acide hydrofluorique pour la décomposer.

Manière de séparer l'acide silicique de l'acide vanadique. — L'acide silicique tient à l'acide vanadique avec plus d'opiniâtreté que ne font d'autres substances combinées avec lui; il est soluble dans les acides et les alcalis, et lorsqu'une fois on l'a séparé par l'action de ces derniers, il se trouve au même état de solubilité que celui qui a été précipité du fluoride silicique par l'eau.

Il n'y a pas d'autre méthode pour séparer complètement l'acide silicique de l'acide vanadique, que celle qui consiste à verser de l'acide sulfurique concentré sur la combinaison des deux acides, à ajouter ensuite de l'acide hydrofluorique, puis à volatiliser ce dernier avec l'acide silicique, et enfin à augmenter la chaleur pour expulser l'acide sulfurique; l'acide vanadique reste pur.

Séparation de l'acide phosphorique dans les combinaisons silicifères. — Lorsqu'une substance silicifère contient de l'acide phosphorique, et qu'elle est décomposable par l'acide hydrochlorique, la totalité du premier de ces deux acides se trouve contenue dans la liqueur séparée de l'acide silicique par la filtration, avec les bases qui étaient combinées tant avec lui qu'avec l'acide silicique. On sépare ces bases de l'acide phosphorique d'après les méthodes qui ont été indiquées dans le chapitre précédent. Il vaut mieux cependant mêler et fondre de suite la substance silicifère avec trois ou quatre parties de carbonate potassique ou sodique, dans un creuset de platine. Si la combinaison silicifère n'est point décomposée par l'acide hydrochlorique, il faut toujours en traiter la poudre de cette manière, après l'avoir soumise à la lévigation. On verse de l'eau sur la masse calcinée, on sépare par la filtration ce qui a refusé de se dissoudre, et on le lave avec de l'eau. La dissolution contient alors l'acide phosphorique, combiné avec de la potasse ou de la soude, et de plus l'excès de carbonate potassique qu'on a employé. Le résidu insoluble se compose d'acide silicique et des bases existantes dans la combinaison qui a été analysée. Cependant il s'est dissous aussi une petite quantité de silicate potassique. C'est pourquoi on ajoute un peu de carbonate ammoniacal à la dissolution, et on la soumet à une légère évaporation, ce qui fait que des flocons d'acide silicique s'en sé-

parent: on les réunit sur un filtre, et, après les avoir lavés, on les ajoute à la masse que l'eau n'avait point dissoute. On verse alors sur le résidu tout entier de l'acide hydrochlorique, qui le décompose aisément. L'acide silicique se sépare sous la forme d'une gelée, mais, pour en obtenir la totalité, on évapore la dissolution jusqu'à parfaite siccité, dans une capsule de porcelaine ou de platine, ce qui rend l'acide absolument insoluble. On humecte uniformément la masse sèche avec de l'acide hydrochlorique, et, au bout de quelque temps, on verse de l'eau dessus. L'acide silicique non dissous est recueilli sur un filtre, et on détermine la quantité des bases dans la liqueur filtrée.

Le mieux est est de réunir sur le plus petit filtre possible la masse que l'eau a refusé de dissoudre, et, après l'avoir bien lavée, de verser dessus de l'acide hydrochlorique, tandis qu'elle se trouve encore dans le filtre, car, après la dessiccation, il est difficile de la détacher du papier complètement et sans perte. A la vérité, l'acide silicique noircit ensuite par la calcination, à cause du charbon qui est mis à nu, mais on parvient à lui rendre sa couleur blanche, en prolongeant un peu la calcination à l'air libre.

Maintenant il est nécessaire, dans ce cas, de déterminer encore la quantité de l'acide phosphorique. La liqueur séparée du résidu par la filtration est sursaturée avec de l'acide hydrochlorique. Cette opération demande à être faite avec ménagement, afin qu'une effervescence trop vive n'entraîne point de perte. Il faut éviter aussi de mettre un trop grand excès d'acide hydrochlorique. Le mieux est d'exécuter la saturation dans une large capsule en platine ou en porcelaine. Ensuite on laisse la liqueur acide reposer pendant vingt-quatre heures, couverte seulement de papier gris, ce qui donne le temps à l'acide carbonique libre de s'en dégager. Pour plus de sûreté on peut encore, ce laps de temps écoulé, la chauffer ou la faire bouillir. Cela fait, on la verse dans une bouteille susceptible d'être hermétiquement bouchée, on l'y sursature avec de l'ammoniaque, et on y ajoute une dissolution de chlorure calcique, puis on bouche la bouteille. L'acide phosphorique se précipite de cette manière à l'état de phosphate calcique. On laisse la bouteille en repos jusqu'à ce que le précipité se soit bien réuni au fond; alors on filtre rapidement le liquide qui surnage, après quoi, on jette le précipité lui-même sur le filtre, et on le lave avec promptitude. Comme l'air atmosphérique n'a point eu accès pendant la précipitation du phosphate calcique, celui-ci ne peut pas contenir de carbonate calcique. Lorsqu'il est parfaitement sec, on le fait rougir, et on en détermine le poids, puis on le décompose par l'acide sulfurique, et on y ajoute encore de l'alcool. Le poids du sulfate calcique qui se forme indique la quantité de l'acide phosphorique sec.

Si une substance qu'on veut analyser contient de l'acide phosphorique, une grande quantité d'alumine, et seulement très peu d'acide silicique, il faut, avant de la fondre avec du carbonate alcalin, y ajouter assez d'acide silicique pour que la masse rougie contienne environ une partie et demie de cet acide, avec deux parties de phosphate aluminique. L'acide silicique qu'on ajoute doit avoir été auparavant rougi dans un creuset de platine, et pesé d'une manière très exacte après son refroidissement. On en déduit ensuite le poids de la somme totale d'acide silicique qu'on obtient par l'analyse.

L'acide vanadique forme avec les acides phosphorique et silicique des combinaisons doubles, qui cristallisent, sont solubles dans l'eau, et peuvent être analysées quantitativement de la manière suivante. On commence par les chauffer légèrement, afin de déterminer l'eau de cristallisation, puis on traite le sel par une dissolution de carbonate ammoniacal, l'acide silicique reste, on en détermine la quantité; ensuite on volatilise l'excès de carbonate ammoniacal, et on sépare le vanadate ammonique du phosphate ammonique par les moyens qui viennent d'être indiqués.

Séparation de l'acide sulfurique et du soufre dans des combinaisons silicifères. — Lorsque de l'acide sulfurique est contenu dans la combinaison silicifère qu'on veut examiner, et que celle-ci, après avoir été réduite en poudre, est décomposable par l'acide hydrochlorique, la totalité de l'acide sulfurique se retrouve dans la liqueur qu'on sépare de l'acide silicique par la filtration. On le précipite à l'aide d'une dissolution de chlorure barytique, et d'après la quantité qu'on obtient de sulfate barytique, on détermine la quantité de l'acide sulfurique, par les moyens ordinaires. Prenant ensuite la liqueur filtrée, on y ajoute de l'acide sulfurique pour précipiter la baryte qui a pu être mise en excès, puis on détermine les bases existantes dans la combinaison.

Si la combinaison silicifère dans laquelle il y a de l'acide sulfurique n'est point décomposable par l'acide hydrochlorique, on la réduit en poudre fine par la lévigation, et on la fait rougir avec du carbonate potassique ou sodique. On traite la masse rougie par de l'eau, qui dissout le sulfate alcalin produit par l'opération précédente et le carbonate alcalin qu'on a mis en excès. On acidifie avec ménagement la dissolution, en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, et on précipite l'acide sulfurique par une dissolution de chlorure barytique. Ce qui est resté sans se dissoudre est décomposé par l'acide hydrochlorique. Ici il faut observer les précautions qu'exige l'analyse des substances silicifères contenant de l'acide phosphorique, et qui viennent d'être énumérées.

Lorsqu'une substance silicifère qu'on veut analyser contient du soufre, combiné avec un métal, à l'état de sulfure métallique, et que cette substance est décomposable par les acides,

ce qu'il y a de mieux à faire est de la réduire en poudre fine et de la traiter par l'acide nitrique fumant, ainsi qu'il a été dit p. 333 : tout le soufre se trouve converti par là en acide sulfurique. On commence par séparer l'acide silicique au moyen de la filtration, puis on procède de la manière qui vient d'être décrite. C. G. Gmelin (*Poggendorff's* Annalen, Bd. III, S. 30,) s'est servi de cette méthode dans l'analyse de l'helvine.

Si une combinaison silicifère décomposable par l'acide hydrochlorique, contient de l'acide sulfurique et un sulfure métallique, on en prend une certaine quantité, qu'on traite par l'acide nitrique fumant, et, après avoir séparé l'acide silicique, à l'aide de la filtration, on détermine, au moyen d'une dissolution de chlorure barytique, tant la quantité d'acide sulfurique contenue dans la combinaison, que celle de ce même acide qui a été produite par l'oxidation du sulfure métallique. On prend ensuite une autre portion pesée de la combinaison, on la pulvérise, et on la traite par l'acide hydrochlorique, ce qui décompose ordinairement le sulfure métallique, avec dégagement de gaz sulfide hydrique. Après la séparation de l'acide silicique par la filtration, on précipite l'acide sulfurique de la liqueur filtrée, et la quantité qu'on en obtient aussi est soustraite de celle qu'on a obtenue dans l'autre analyse par le moyen de l'acide nitrique, ce qui fait connaître combien l'oxidation a produit de cet acide. Une précaution importante dans cette opération consiste à éviter autant que possible l'action de l'air pendant la décomposition par l'acide hydrochlorique, à filtrer aussitôt après qu'elle est effectuée, pour séparer l'acide silicique, et à précipiter promptement l'acide sulfurique.

Séparation de l'oxide chromique dans des combinaisons silicifères. — Quand une substance silicifère contient de l'oxide chromique, et que l'acide hydrochlorique la décompose aisément, son analyse ne présente aucune difficulté. L'oxide chromique se trouve alors, avec les autres bases, dans la liqueur séparée de l'acide silicique par la filtration, et on le dégage de ces dernières d'après les méthodes qui ont été exposées précédemment.

Cependant, lorsque la combinaison n'est point décomposable par l'acide hydrochlorique, on la fait rougir, à la manière ordinaire, avec du carbonate potassique, dans un creuset de porcelaine. On sursature ensuite la masse calcinée, dans un verre, avec de l'acide hydrochlorique, et on chauffe le tout. L'acide chromique qui s'est formé pendant la calcination se transforme par là en oxide chromique. Il est bon, pour accélérer la réduction, d'ajouter un peu d'alcool à l'acide hydrochlorique. Cependant l'acide silicique séparé à la manière ordinaire n'est pas blanc, suivant *Trolle Wachtmeister* (*Vetenskaps Academiens Handlingar* 1832, *pag.* 217), mais il a une teinte brune foncée, due à du chrome. Pour l'obtenir parfaitement pur, il faut le faire rougir avec de l'hydrate potassique, dans un creuset d'argent, traiter la masse rougie par l'acide hydrochlorique et l'alcool, évaporer ensuite le tout jusqu'à siccité, et humecter le résidu sec avec de l'acide hydrochlorique. L'acide silicique reste alors pur, après le traitement par l'eau. La liqueur filtrée, qui contient de l'oxide chromique, est mêlée avec celle qu'on a déjà obtenue précédemment. En continuant l'analyse, on précipite l'oxide chromique, avec de l'oxide ferrique, ou aussi avec de l'alumine, dont on le sépare ensuite, d'après la méthode qui a été décrite p. 321.

Séparation de l'acide titanique dans des combinaisons silicifères. — On éprouve de grandes difficultés à séparer l'acide silicique de l'acide titanique. Si la combinaison qui contient les deux substances est de nature à pouvoir être décomposée par l'acide hydrochlorique, on la met en digestion avec cet acide, après l'avoir réduite en poudre, ou même, s'il est nécessaire, soumise à la lévigation. Mais la digestion doit avoir lieu à froid, ou du moins à une chaleur assez douce pour que l'acide titanique dissous par l'acide hydrochlorique, ne s'en sépare pas, parce qu'une fois qu'il a été mis en liberté, il ne se redissout plus dans aucun excès quelconque d'acide hydrochlorique. Lorsque la combinaison est totalement décomposée, on sépare l'acide silicique par la filtration, et on en détermine la quantité. On précipite ensuite l'acide titanique de la liqueur filtrée, au moyen de l'ammoniaque. La petite quantité d'acide silicique qui s'est dissoute dans l'acide hydrochlorique, en même temps que l'acide titanique, ne saurait être déterminée ainsi, mais elle est extrêmement faible, et ne peut s'élever qu'à moins d'un centième.

Il faut avoir soin, dans cette analyse, de laver l'acide silicique avec de l'eau froide seulement, et non avec de l'eau chaude, mais il importe surtout que la chaleur reste aussi faible que possible pendant tout le temps que dure la digestion de la substance qu'on veut analyser par l'acide hydrochlorique.

Les difficultés sont plus grandes quand il s'agit de séparer l'acide silicique de l'acide titanique dans des combinaisons que les acides n'attaquent point. On se sert alors de la méthode suivante. On réduit la combinaison en poudre fine par la lévigation, et on la fond, dans un creuset de platine, avec du carbonate potassique ou sodique, en procédant ainsi qu'il a été dit plus haut. On verse de l'acide hydrochlorique étendu sur la masse fondue, puis on y ajoute un excès de cet acide, et on étend d'eau la liqueur. La substance fondue se dissout alors. Il ne faut pas employer la chaleur pour aider l'action de l'acide sur la masse fondue. Il reste encore des flocons d'acide silicique non dissous; leur plus ou moins d'abondance dépend de la

plus ou moins grande quantité de carbonate alcalin avec laquelle on a fondu la combinaison, et du plus ou moins de dilution de l'acide qu'on a ajouté. L'acide titanique se dissout en totalité. On recueille sur un filtre l'acide silicique qui est resté sans se dissoudre, et on le lave avec de l'eau froide. On sursature la liqueur filtrée avec de l'ammoniaque, ce qui précipite l'acide titanique, avec l'acide silicique. On réunit le précipité sur un filtre, et on le lave avec de l'eau froide; ensuite on le fait complétement sécher, ce qui ne doit avoir lieu qu'à l'air, et non dans un endroit échauffé. Après la dessiccation, on met ce précipité digérer à froid avec de l'acide hydrochlorique concentré, l'acide titanique se dissout, tandis que l'acide silicique reste. Aussitôt que la dissolution de l'acide titanique est achevée, on sépare l'acide silicique par la filtration, et on le lave à l'eau froide. Il ne faut pas laisser la dissolution acide de l'acide titanique séjourner pendant long-temps sur l'acide silicique non dissous, parce qu'à la longue un peu d'acide titanique pourrait s'en séparer. On précipite ensuite l'acide titanique de la liqueur filtrée par le moyen de l'ammoniaque, on sèche le précipité, on le fait rougir, et on en détermine le poids.

La liqueur qui a été séparée par la filtration du précipité consistant en acides silicique et titanique, contient encore une petite quantité d'acide silicique, avec toutes les parties constituantes de la substance analysée que l'ammoniaque ne peut point précipiter. Pour en retirer l'acide silicique, on la sursature avec de l'acide hydrochlorique, et on l'évapore jusqu'à siccité.

Cependant, lorsque la combinaison qu'on examine contient des substances qui soient précipitées, avec l'acide titanique, par l'ammoniaque, comme de l'oxide ferrique, etc., l'analyse devient plus difficile encore. Ces substances se dissolvent avec l'acide titanique dans l'acide hydrochlorique, on les sépare de cet acide, dans la dissolution, en suivant la marche qui a été tracée p. 308.

Une méthode meilleure pour séparer l'acide silicique de l'acide titanique, dans des combinaisons indécomposables, ou du moins difficiles à décomposer par les acides, consiste à réduire la substance en poudre fine par la lévigation, à la fondre, dans un grand creuset de platine, sur une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, avec une quantité quadruple de bisulfate potassique, jusqu'à ce que le tout soit à l'état de fonte tranquille. Après le refroidissement, on traite la masse par une grande quantité d'eau froide. L'acide titanique reste dans la dissolution acide, et l'acide silicique se sépare. On le réunit sur un filtre, et on en détermine le poids. On a recours ensuite à l'ammoniaque pour précipiter l'acide titanique de la liqueur filtrée.

Cette méthode peut être employée aussi lorsque la combinaison que l'on examine contient d'autres substances encore que de l'acide silicique et de l'acide titanique. S'il s'y trouve de la chaux, il faut traiter la masse fondue avec le bisulfate potassique par une quantité d'eau assez considérable pour dissoudre complétement le sulfate calcique qui s'est formé.

Quelle que soit celle des deux méthodes à laquelle on a recours pour séparer l'acide silicique de l'acide titanique, il est nécessaire de s'assurer si l'acide silicique qu'on a obtenu est exempt d'acide titanique. On le peut à l'aide du chalumeau, en tenant long-temps l'acide avec du sel de phosphore dans la flamme intérieure, sur du charbon. La présence de l'acide titanique s'annonce par la couleur un peu bleuâtre ou violette que le globule prend après le refroidissement complet.

Séparation de l'oxide stannique dans des combinaisons silicifères. — Il arrive très-souvent que les combinaisons silicifères contiennent de petites quantités d'oxide stannique. Lorsqu'elles ne sont point décomposables par l'acide hydrochlorique, et qu'on est obligé en conséquence de recourir au carbonate alcalin pour les décomposer, il arrive quelquefois que l'acide silicique mis en liberté retient un peu d'oxide stannique, parfois même l'oxide stannique est en outre combiné avec une terre, particulièrement avec de la glucine, quand celle-ci entre dans la composition de la substance qu'on analyse. Il est très-facile d'obtenir ces petites quantités d'oxide stannique en faisant digérer l'acide silicique avec du sulfhydrate ammonique avant de le calciner. La meilleure manière d'exécuter cette digestion consiste à enduire d'une couche assez épaisse de suif le col de l'entonnoir sur lequel on filtre la liqueur contenant l'acide silicique, et à le mettre sur un petit flacon à embouchure étroite, contre lequel on l'appuie avec assez de force pour boucher exactement tous les jours, on verse alors sur l'acide silicique du sulfhydrate ammonique, qui reste très-long temps en contact avec lui, parce qu'il ne peut pas s'écouler: lorsqu'on croit que tout l'étain est dissous, on enlève l'entonnoir du flacon, et on laisse couler la liqueur. On évapore la dissolution de l'étain jusqu'à siccité, et on fait rougir fortement la masse sèche: de cette manière les petites quantités de sulfure d'étain se convertissent en oxide stannique.

Lorsque l'oxide stannique s'est déjà dissous auparavant dans l'acide hydrochlorique, le meilleur moyen pour le précipiter de la liqueur acide qu'on a séparée de l'acide silicique par la filtration, est de faire passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers cette dernière; on calcine ensuite la petite quantité de sulfure d'étain qui s'est ainsi produite, et on la convertit ainsi en oxide stannique.

Séparation de l'oxide cuivrique dans des combinaisons silicifères. — Quand une combi-

naison silicifère contient de l'oxide cuivrique, le mieux est, après avoir séparé la dissolution acide de l'acide silicique, par la filtration, de précipiter cet oxide au moyen du gaz sulfide hydrique, et de traiter le sulfure de cuivre qui résulte de là, comme il a été dit p. 281. Si la quantité d'oxide cuivrique qui existe dans la substance est peu considérable, comme par exemple dans l'idocrase cuprifère de Norwége, il peut souvent arriver qu'on ne s'en aperçoive pas dans le reste de l'analyse, lorsqu'elle ne se précipite point immédiatement après la séparation de l'acide silicique. Après avoir séparé la liqueur du sulfure de cuivre, en la filtrant, on la fait chauffer, pour dissiper le sulfide hydrique qui s'y trouve dissous. Puis, quand il y a de l'oxide ferreux, on le convertit en oxide ferrique.

Séparation de l'oxide uranique dans des combinaisons silicifères. — Quand ces combinaisons sont décomposables par l'acide hydrochlorique, on filtre la liqueur, pour la séparer de l'acide silicique, et, en y versant de l'ammoniaque, on précipite l'oxide uranique collectivement avec l'oxide ferrique et l'alumine, si le silicate contient ces deux dernières substances, dont on le sépare ensuite, après avoir dissous le précipité dans de l'acide hydrochlorique, en ajoutant du carbonate ammoniacal à la liqueur.

Séparation de l'oxide plombique dans des combinaisons silicifères. — Les silicates naturels ne contiennent que des traces d'oxide plombique. Si la combinaison est décomposable par l'acide hydrochlorique, on prend la liqueur séparée de l'acide silicique par la filtration, et on y fait passer un courant de gaz sulfide hydrique, qui précipite l'oxide plombique à l'état de sulfure de plomb : autrement il serait très possible qu'on ne s'aperçût pas de sa présence dans le cours du reste de l'analyse. Si le plomb est accompagné de fer, on convertit l'oxide ferreux en oxide ferrique dans la liqueur qui a été filtrée pour la débarrasser du sulfure de plomb.

Quand, au contraire, une combinaison silicifère contient une très-grande quantité d'oxide plombique, si l'on avait recours à l'acide hydrochlorique pour la décomposer, le chlorure plombique pourrait rester avec l'acide silicique qu'on ne parviendrait à en débarrasser que par un lavage prolongé. Il vaut donc mieux, après avoir pulvérisé la substance, la décomposer, non par l'acide hydrochlorique, mais par l'acide nitrique, et quand on a enlevé l'acide silicique, précipiter l'oxide plombique de la dissolution par le gaz sulfide hydrique.

Lorsqu'une combinaison silicifère qui contient beaucoup de plomb est difficile à décomposer ou indécomposable par l'acide nitrique, on la fait rougir avec du carbonate potassique ou sodique, dans un creuset de platine. On évite une chaleur trop forte et trop prolongée, et l'on a soin aussi qu'il ne s'introduise pas de charbon ou de matières organiques dans le mélange, parce qu'un peu d'oxide plombique pourrait alors se réduire. On ramollit la masse calcinée avec de l'eau, on la sursature avec de l'acide nitrique, et on évapore le tout jusqu'à siccité, pour obtenir l'acide silicique, on humecte la masse sèche avec de l'acide nitrique, on la traite avec de l'eau quelque temps après, et on réunit l'acide silicique sur un filtre. La première chose à faire, relativement à la liqueur filtrée, est d'en précipiter l'oxide plombique, par le moyen du gaz sulfide hydrique.

Séparation de l'oxide cadmique dans des combinaisons silicifères. — C'est aussi au gaz sulfide hydrique qu'on a recours, comme dans le cas où la combinaison contient de l'oxide cuivrique ou de l'oxide plombique, pour précipiter l'oxide cadmique, à l'état de sulfure de cadmium, on le fait passer dans la liqueur hydrochlorique filtrée, immédiatement après avoir séparé de l'acide silicique.

Séparation de l'oxide niccolique dans des combinaisons silicifères. — La meilleure manière de déterminer de petites quantités d'oxide niccolique dans des combinaisons silicifères, consiste, après avoir séparé l'acide silicique de la liqueur hydrochlorique, à saturer presque cette dernière par du carbonate potassique ou sodique, et à la chauffer ensuite avec un excès de dissolution de potasse pure, ce qui dissout l'alumine, mais précipite l'oxide niccolique et l'oxide ferrique, qu'on sépare l'un de l'autre par les moyens qui ont été indiqués p. 272. S'il y a en outre de la magnésie, la séparation des deux oxides présente plus de difficulté, on procède alors comme il a été dit p. 273.

Séparation de l'oxide zincique dans des combinaisons silicifères. — Dans l'analyse de ces combinaisons, après avoir séparé l'acide silicique, on fait passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur hydrochlorique filtrée, afin de précipiter, à l'état de sulfures métalliques, tous les oxides ainsi précipitables, s'il s'en trouve. On filtre ensuite la liqueur, on y fait passer un courant de chlore gazeux, pour convertir l'oxide ferreux en oxide ferrique, puis l'oxide ferrique et l'alumine, si cette dernière existe, sont séparés de l'oxide zincique par le moyen de l'ammoniaque.

Détermination des quantités de l'oxide ferreux et de l'oxide ferrique, lorsque tous deux existent ensemble dans des combinaisons silicifères. — J'ai déjà dit, p. 263, qu'il n'est pas possible de déterminer les quantités de l'oxide ferreux et de l'oxide ferrique dans une substance qui résiste à l'action de l'acide hydrochlorique. Ce cas est celui des combinaisons silicifères qu'on ne parvient à décomposer qu'en les traitant par du carbonate alcalin ou par de l'hydrate potassique, et qui contiennent les deux oxides du fer.

Cependant si ces deux oxides existent dans une substance silicifère susceptible d'être dé-

composée par l'acide hydrochlorique, cas dans lequel se trouve par exemple l'ilvaïte, voici comment on s'y prend pour en déterminer les quantités. On prend une partie de la combinaison, on l'introduit dans une bouteille susceptible d'être hermétiquement bouchée, et on l'y traite par l'acide hydrochlorique, comme il a été dit p. 201. Lorsqu'elle s'est entièrement décomposée, à l'abri du contact de l'air, et que tout s'est dissous, à l'exception de l'acide silicique mis en liberté, on ajoute à la liqueur une dissolution aqueuse de sulfide hydrique. Au bout de quelques jours, quand le liquide s'est éclairci, on réunit sur un filtre le mélange d'acide silicique et de soufre, et on le lave. Puis on le fait sécher parfaitement, et on le traite avec circonspection par l'acide nitrique fumant, ce qui convertit la totalité du soufre en acide sulfurique. On recueille l'acide silicique sur un filtre, et on précipite l'acide sulfurique de la liqueur filtrée par le moyen d'une dissolution de chlorure barytique. Il est nécessaire de traiter une seconde fois l'acide silicique par l'acide nitrique fumant, afin de s'assurer qu'il est parfaitement exempt de soufre. D'après la quantité de sulfate barytique, on calcule celle du soufre qui a été précipitée, et d'après cette dernière on évalue celle de l'oxide ferrique contenu dans la combinaison qui a été réduit en oxide ferreux. La liqueur, séparée du mélange d'acide silicique et de soufre par la filtration, est ensuite traitée par le gaz chlore, afin de convertir en oxide ferrique l'oxide ferreux qu'elle tient en dissolution, puis on précipite cet oxide, et d'après son poids on calcule la quantité du fer, enfin on détermine la quantité des autres substances qui ont pu être dissoutes en même temps par l'acide hydrochlorique.

On prend une autre portion de la substance, que l'on décompose par l'acide hydrochlorique, en observant les mêmes précautions et évitant tout contact avec l'air, puis on ajoute une dissolution de chlorure sodico-aurique. Au bout de quelques jours, on réunit sur un filtre le résidu insoluble, qui se compose d'un mélange d'acide silicique et d'or, et on le lave, ensuite on le fait sécher, puis rougir, et on le pèse. Cela fait, on traite le mélange par de l'eau régale faible, qui laisse l'acide silicique sans le dissoudre. La quantité de l'or qui accompagnait l'acide silicique, et qui s'est dissous, peut être déterminée d'après la perte ; on peut aussi précipiter le métal de la dissolution. D'après la quantité de celui-ci, on calcule celle d'oxide ferreux qui existait dans la substance qu'on a analysée.

Après avoir ajouté de l'acide hydrochlorique à la substance silicifère, avec l'attention d'éviter le contact de l'air, on peut également séparer l'oxide ferrique de l'oxide ferreux, suivant la méthode de *Fuchs*, au moyen du carbonate calcique (p. 262).

Séparation de la zircone dans des combinaisons silicifères. — Dans la combinaison d'acide silicique et de zircone à laquelle on donne le nom de zircon ou de hyacinthe, les deux substances sont unies ensemble d'une manière tellement intime qu'on ne parvient à les séparer l'une de l'autre qu'en les traitant par l'hydrate potassique. On suit pour cela la marche qui a été tracée p. 366. La masse rougie est décomposée à la manière ordinaire par l'acide hydrochlorique, on évapore le tout jusqu'à siccité, on humecte la masse sèche avec de l'acide hydrochlorique fort, puis, après avoir ajouté de l'eau, on réunit l'acide silicique sur un filtre. Cet acide, même lorsque l'analyse a été conduite avec beaucoup de prudence, contient fréquemment des quantités assez considérables de combinaison non décomposée. Après la dessiccation, on en détermine le poids. On le met alors dans un vaisseau en platine, et on verse dessus de l'acide hydrofluorique concentré ; cet acide dissout l'acide silicique, et laisse la combinaison non décomposée, dont on détermine le poids, qu'on déduit de celui de l'acide silicique. La dissolution de l'acide silicique dans l'acide hydrofluorique peut contenir aussi un peu de zircone. C'est pourquoi on y verse de l'acide sulfurique, et on évapore la liqueur jusqu'à ce que tout l'acide hydrofluosilicique soit volatilisé. Le résidu est ensuite dissous dans de l'eau, et on précipite la zircone de la dissolution par le moyen de l'ammoniaque. On en détermine le poids, qu'on déduit aussi de celui de l'acide silicique, de sorte qu'alors on connaît la vraie quantité de ce dernier. Cette zircone provient de ce qu'après la dessiccation de la masse rougie traitée par l'acide hydrochlorique, une partie de la terre qui avait perdu son acide n'a plus été redissoute par l'acide hydrochlorique.

On prend alors la liqueur séparée de l'acide silicique par la filtration, et, à l'aide de l'ammoniaque, on en précipite la zircone. Après avoir fait rougir et pesé cette dernière, on ne peut plus la dissoudre qu'avec le secours de la chaleur dans l'acide sulfurique concentré ; la liqueur étendue d'eau abandonne une petite quantité d'acide silicique, qu'on réunit sur le filtre, et dont on détermine le poids, qui doit être déduit de celui de la zircone.

Si la zircone contient encore de l'oxide ferrique, on l'en débarrasse par les moyens qui ont été indiqués p. 237.

Quand on analyse la combinaison de zircone et d'acide silicique qui porte le nom d'eudialite, et qui contient en outre de la chaux, de l'oxide ferrique, de l'oxide manganique et de la soude, dont vraisemblablement une portion s'y trouve à l'état de chlorure sodique, après avoir décomposé la substance, on sépare l'acide silicique ; puis, par le moyen de l'ammoniaque, on précipite la zircone et l'oxide ferrique, on réunit rapidement le précipité sur un filtre, pour qu'il

ne puisse pas s'y mêler de carbonate calcique, et, après avoir redissous ce précipité dans de l'acide hydrochlorique, on sépare la zircone et l'oxide ferrique l'un de l'autre en suivant la marche qui a été tracée page 237. On trouve ensuite, par les méthodes connues, la quantité de la chaux et celle de la soude. Quant à la quantité de chlorure métallique, on la détermine dans une autre portion de la combinaison, qu'à cette fin on doit décomposer par le moyen de l'acide nitrique.

Séparation de l'oxide cérique et de l'yttria dans des combinaisons silicifères. — Ces deux substances paraissent se rencontrer presque toujours ensemble. A l'analyse, on les trouve, après avoir séparé l'acide silicique, dans le précipité auquel l'ammoniaque a donné naissance. Elles y sont accompagnées d'oxide ferrique, d'alumine, etc., dont on peut les débarrasser d'après les méthodes qui ont précédemment été décrites en détail.

Séparation de la thorine dans les combinaisons silicifères. — Après avoir séparé l'acide silicique à la manière ordinaire, on verse dans la liqueur hydrochlorique filtrée de l'ammoniaque, qui précipite la thorine : on réunit rapidement le précipité sur un filtre, afin qu'il ne s'y mêle pas de carbonate calcique. Le précipité produit par l'ammoniaque contient, outre la thorine, plusieurs substances encore, qui existaient dans les combinaisons silicifères, et que l'alcali volatil a précipitées. Dans une analyse quantitative, on les sépare de la thorine par les mêmes moyens que ceux auxquels on a recours dans les analyses qualitatives, et qui ont été exposés dans la première Partie de cet ouvrage, pag. 180.

Séparation de la glucine dans des combinaisons silicifères. — Après avoir séparé l'acide silicique, on prend la liqueur hydrochlorique filtrée, et on sépare la glucine de l'alumine, qui l'y accompagne ordinairement, en suivant la marche que j'ai tracée, p. 248.

Cependant il arrive, dans la décomposition de quelques substances silicifères par le moyen du carbonate potassique, que la glucine contracte avec certains oxides métalliques des combinaisons qui résistent à l'action décomposante de l'acide hydrochlorique, et qui, après le traitement par l'acide hydrochlorique et l'eau de la masse rougie avec du carbonate alcalin, restent mêlées avec l'acide silicique. On parvient aisément à les séparer de ce dernier, comme il a été dit dans la première Partie de cet ouvrage, pag. 186, en ayant recours à la lévigation, et on peut les décomposer en les fondant avec du bisulfate potassique.

Séparation de la baryte dans des combinaisons silicifères. — On a recours à l'acide sulfurique étendu pour précipiter la baryte de la liqueur hydrochlorique qui a été séparée de l'acide silicique par la filtration. Cependant si la substance contient en outre de la strontiane et aussi des quantités considérables de chaux, on prend de l'acide hydrofluosilicique pour opérer la précipitation. A la liqueur séparée du fluosilicure barytique par la filtration, on ajoute de l'acide sulfurique, on l'évapore jusqu'à siccité, on détermine les quantités des sulfates strontianique et calcique, et on sépare les deux terres l'une de l'autre par les moyens que j'ai fait connaître p. 240.

Manière de séparer les silicates les uns des autres, lorsqu'ils se trouvent ensemble. — Parmi les roches non fondues qu'on rencontre dans la nature, il y en a beaucoup, qui consistent en mélanges de plusieurs silicates, comme les pierres [illegible], le schiste argileux, etc. Quelques-uns de ces silicates sont décomposés par les acides, d'autres résistent à ces agens. On les analyse par la méthode suivante : après avoir réduit la combinaison en poudre aussi fine que possible, sans le concours de l'eau, on la fait sécher à une chaleur modérée, jusqu'à ce que son poids ne diminue plus. On la pèse et on l'arrose avec de l'acide hydrochlorique dont on favorise l'action par une douce chaleur ; on ajoute ensuite de l'eau, et, après avoir laissé à la partie insoluble le temps de se déposer, on la réunit sur un filtre, et on la lave, non pas avec de l'eau pure qui en entraînerait une partie à travers le filtre, mais avec de l'eau aiguisée d'acide hydrochlorique, dont quelques gouttes suffisent ordinairement pour empêcher tout-à-fait la production de ce phénomène. Cependant il ne faut pas recevoir l'eau de lavage dans le même verre dont on s'est servi pour recueillir le liquide filtré précédemment, afin de ne pas avoir à filtrer derechef une trop grande quantité de liquide, quand cette eau commence à passer trouble à travers le filtre.

Ce qui ne s'est point dissous contient la partie de la combinaison qui a résisté à l'action de l'acide, et l'acide silicique de l'autre partie que l'acide a décomposée. On examine maintenant la liqueur hydrochlorique en suivant la marche qui a été tracée p. 360. Cette analyse fait connaître les principes constituans de la partie du corps proposé qui a été décomposée par l'acide hydrochlorique, à l'exception de l'acide silicique qui manque dans la dissolution.

On fait alors bouillir la partie non dissoute avec une dissolution de carbonate sodique, qui dissout l'acide silicique de la combinaison décomposée, sans agir sur la combinaison qui a résisté à l'acide. Cependant la dissolution de l'acide silicique exige plusieurs précautions. Si on fait bouillir la totalité de la partie non dissoute avec la liqueur alcaline, et qu'on veuille rassembler le résidu sur un filtre, l'acide silicique dissous se sépare en gelée par le refroidissement et il est impossible de le filtrer. Il est donc nécessaire de ne faire bouillir à la fois que de petites quantités de la matière non dissoute avec la dissolution alcaline : on n'en prend qu'environ autant qu'on en peut mettre

sur la pointe d'un couteau, et, après avoir introduit cette quantité, au moyen d'une cuiller de platine dans une dissolution de carbonate alcalin, on fait bouillir le tout et on filtre le liquide encore chaud. On continue ainsi jusqu'à ce que la totalité de la matière non dissoute ait été traitée à l'ébullition avec la dissolution alcaline; à la fin on fait également bouillir le filtre avec les particules de matière non dissoute qui s'y sont fixées, et on le filtre. On ajoute un peu d'acide hydrochlorique à l'eau de lavage pour que celle-ci emporte complétement tout l'alcali adhérent.

Quant à l'ébullition avec le carbonate alcalin, le mieux est d'y procéder dans une capsule de platine.

Pour obtenir l'acide silicique, on sursature avec circonspection, par l'acide hydrochlorique, la dissolution alcaline séparée à l'aide de la filtration, et on l'évapore jusqu'à siccité en prenant les précautions qui ont été indiquées p. 362. Quand on en a déterminé la quantité, on connaît tous les principes constituants de la partie du corps proposé, que les acides ont décomposée.

On fait sécher la partie de la combinaison qui a résisté à l'acide hydrochlorique et à la dissolution du carbonate alcalin. Souvent elle contient du carbone, dont on peut déterminer la quantité par la perte de poids qu'elle fait quand on la calcine à l'air. On la mêle alors avec du carbonate alcalin, ou bien, comme elle contient ordinairement de l'alcali, avec du carbonate barytique; on calcine le mélange et on en détermine ensuite les principes constituants, en suivant la marche qui a été tracée plus haut. Dans la plupart des cas cette partie de la combinaison consiste en feldspath.

Quand on a séparé l'acide silicique d'après la méthode ordinaire, il est bon de traiter la liqueur acide dissoute par la filtration avec du sulfide hydrique dissous, pour précipiter de petites quantités d'oxide cuivrique qui y existent presque toujours.

Il est à propos de décomposer immédiatement une autre portion de la combinaison avec du carbonate alcalin ou avec du carbonate barytique. Par ce moyen on peut contrôler l'analyse de la partie de la combinaison qui a été décomposée par les acides et celle de la partie qui a résisté à ces agens. Lorsqu'on ne veut pas faire cette analyse, il faut au moins déterminer l'eau contenue dans la partie décomposée par les acides. En calcinant la combinaison à l'air, on élimine l'eau; mais comme on opère en même temps la combustion de la substance charbonneuse, il faut déterminer la quantité de celle-ci par une expérience particulière, qui consiste à calciner la partie de la combinaison indécomposée par les acides.

XLV. TANTALE.

Détermination de l'acide tantalique. — Les combinaisons de l'acide tantalique qu'on rencontre dans la nature, résistent à l'action de l'acide hydrochlorique, et on ne peut les décomposer qu'en les faisant rougir avec du carbonate alcalin ou de l'hydrate potassique. Il résulte de l'opération du tantalate alcalin; mais la totalité de ce sel ne reste pas sans se dissoudre quand on traite la masse calcinée par l'eau, attendu qu'il est soluble lorsque l'eau a entraîné l'excès d'alcali. Sature-t-on alors la dissolution du tantalate alcalin avec de l'acide hydrochlorique, pour précipiter l'acide tantalique, ou bien traite-t-on de suite la masse calcinée avec l'alcali par de l'eau et de l'acide hydrochlorique, il est très-difficile d'obtenir tout d'un coup la totalité de l'acide tantalique; souvent il arrive qu'on en a des portions à séparer encore d'autres substances, ce qui présente des difficultés et rend le résultat de l'analyse incertain.

C'est pourquoi *Berzélius* (*Afhandlingar*, etc., t. IV, pag. 190) a proposé de décomposer les combinaisons de l'acide tantalique par le bisulfate potassique, ce qui procure des résultats beaucoup plus certains. A cet effet on réduit la combinaison en poudre très-fine par la lévigation. Lorsque la poudre est sèche on en pèse une certaine quantité, qu'on mêle avec six à huit fois son poids de bisulfate potassique, dans un grand creuset de platine, et on chauffe le tout sur la flamme d'une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, jusqu'à ce qu'il soit à l'état de fusion rouge. Dès que la masse coule comme une dissolution limpide, et qu'on n'aperçoit plus de poudre au fond du creuset, on laisse refroidir ce dernier. Ensuite on fait bouillir la masse fondue avec une grande quantité d'eau, jusqu'à ce que celle-ci ne dissolve plus rien. Tout l'acide tantalique qui s'était dissous dans le bisulfate potassique fondu reste, tandis que les bases qui se trouvaient contenues dans la combinaison sont dissoutes par l'acide sulfurique libre. On sépare l'acide tantalique de la dissolution par la filtration.

Manière de séparer l'acide tantalique des oxides métalliques et des terres. — Ce moyen, le bisulfate potassique, est celui auquel on a recours pour séparer l'acide tantalique de presque toutes les substances avec lesquelles il peut être combiné. Cependant il arrive souvent, d'après *Berzélius*, que l'acide tantalique mis ainsi en liberté n'est pas pur, et qu'il retient encore une très-petite quantité de substances, dont la fusion avec le bisulfate potassique n'a pas pu le débarrasser. Ce sont principalement de l'oxide stannique, de l'oxide ferrique et de l'acide tungstique, dont on doit déterminer la quantité.

Après avoir lavé parfaitement l'acide tantalique qui est resté sans se dissoudre, on le fait digérer avec du sulfhydrate ammonique, qui dissout l'acide tungstique et l'oxide stannique; l'oxide ferrique se convertit par là en sulfure de fer, lequel reste avec l'acide tantalique, que le réactif n'attaque point. Voici quelle est la

meilleure manière d'exécuter cette opération : L'entonnoir dont on s'est servi pour recueillir l'acide tantalique sur un filtre, est mis dans une bouteille, et l'on enduit les joints de suif, afin d'interdire toute communication avec l'air extérieur. On verse alors sur l'acide tantalique du sulfhydrate ammonique, qui ne peut pas couler à travers le papier, et qui reste pendant très-long temps en contact avec l'acide. Lorsqu'on croit que l'oxide stannique et l'acide tungstique ont été complétement convertis en sulfures métalliques et dissous, on laisse couler la liqueur. L'acide tantalique, mêlé de sulfure de fer, est lavé avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfhydrate ammonique, ensuite, sans retirer l'acide de l'entonnoir, on verse dessus de l'acide hydrochlorique avec lequel on le laisse en digestion pendant quelque temps, comme on a fait précédemment pour le sulfhydrate ammonique. Lorsque le sulfure de fer est dissous, on permet à la liqueur de s'écouler, on lave l'acide tantalique avec de l'eau bouillante, on le sèche, on le fait rougir et on le pèse. Pour plus de précision, il convient, après la pesée, de traiter l'acide tantalique au chalumeau, pour s'assurer qu'il ne contient plus d'oxide stannique ni d'acide tungstique.

Berzélius a coutume de précipiter la dissolution dans le sulfhydrate ammonique par l'acide nitrique, et de traiter le précipité avec l'eau régale : il sépare ensuite par la filtration l'acide tungstique qui ne s'est point dissous, et le lave avec un peu d'eau rendue acide. L'oxide stannique est précipité de la dissolution dans l'eau régale par le moyen de l'ammoniaque. La dissolution hydrochlorique du fer est mêlée avec la liqueur qui a été séparée de l'acide tantalique impur par la filtration, le liquide contient ensuite du fer et un peu d'étain, pour la séparation desquels le gaz sulfide hydrique est le meilleur réactif auquel on puisse recourir.

Telle est la marche de l'analyse quand l'acide tantalique n'est combiné qu'avec de petites quantités de bases, comme dans le minéral appelé tantalite. On en suit une autre lorsque les bases sont en plus grande quantité, comme dans l'yttrotantalite. On fond également la combinaison avec du bisulfate potassique, et on traite la combinaison fondue avec une suffisante quantité d'eau bouillante. Cela fait, on décante la liqueur, et on fait digérer le résidu pendant long-temps avec de l'acide hydrochlorique concentré. Ensuite on recueille sur un filtre ce qui a refusé de se dissoudre, et on le lave. La dissolution hydrochlorique est mêlée avec l'autre liqueur. Ce qui ne s'est pas dissous est mis en digestion avec du sulfhydrate ammonique, et ensuite avec de l'acide hydrochlorique. La substance qui reste après ces deux opérations est l'acide tantalique.

On prend la liqueur acide, on en précipite l'oxide stannique et l'acide tungstique par le gaz sulfide hydrique; on mêle les sulfures métalliques ainsi obtenus avec ceux qui ont été précipités, par le moyen d'un acide, de la dissolution dans le sulfhydrate ammonique. En ajoutant un peu d'acide nitrique à la liqueur séparée des sulfures métalliques par la filtration, et la chauffant, ou en y faisant passer un courant de gaz chlore, on convertit l'oxide ferreux en oxide ferrique, puis on y verse de l'ammoniaque pour précipiter l'oxide ferrique, ainsi que l'yttria et l'oxide uranique, quand ces deux dernières substances y existent. Le précipité qui se produit est recueilli en toute diligence sur un filtre, et on précipite la chaux de la liqueur filtrée, par le moyen de l'oxalate ammonique. Le précipité d'oxide ferrique, d'yttria et d'oxide uranique est redissous dans de l'acide nitrique. En opérant cette dissolution, on obtient encore de faibles traces d'acide tantalique, dont on détermine la quantité. On précipite l'oxide ferrique de la dissolution à l'aide du carbonate ammoniacal, quant à l'yttria et l'oxide uranique, ils sont plus difficiles à séparer l'un de l'autre.

Manière de séparer l'acide tantalique de l'acide silicique. — Si l'on avait à séparer de l'acide tantalique et de l'acide silicique l'un de l'autre, on pourrait s'y prendre de la manière suivante. On ferait rougir le mélange, et on le traiterait ensuite par l'acide hydrofluorique, dans un vaisseau de platine, l'acide silicique se dissoudrait, tandis que l'acide tantalique qui a été rougi n'est point soluble dans ce réactif. Il en retient bien une certaine quantité, suivant *Berzélius* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. IV, S. 6), mais on peut l'en dépouiller par la calcination.

XLVI. CARBONE.

Détermination du carbone. — On peut s'y prendre de plusieurs manières différentes pour arriver à la détermination quantitative du carbone. La méthode à suivre pour cela varie suivant l'état où ce dernier se trouve dans la substance. Lorsque le carbone n'est qu'en simple mélange avec une autre substance, ou que celle-ci le contient dans un état qui permette d'en opérer aisément la combustion, il suffit quelquefois de faire rougir la substance au contact de l'air, ce qui brûle le charbon dont on détermine ensuite la quantité d'après la perte. Cependant on ne peut avoir recours à cette méthode que quand il n'y a point d'autres substances volatiles, dans le cas contraire, il est impossible de déterminer la quantité du carbone par la perte qu'occasione la calcination. On a essayé de chauffer ces sortes de substances dans une petite cornue, à l'abri du contact de l'air, afin de dissiper les principes volatils, dont on déterminait la quantité d'après la diminution du poids, on faisait ensuite rougir la substance à l'air, pour brûler ainsi le charbon, dont une seconde diminution du poids faisait connaître la

quantité. Cependant cette méthode donne des résultats qui ne sont point exacts, et qui même, dans beaucoup de cas, n'approchent point de la vérité, parce que très-souvent les principes constituans volatils forment avec le carbone des combinaisons qui sont également volatiles.

Pour déterminer la quantité du carbone dans une substance, surtout lorsque celle-ci contient encore des principes volatils, on procède ordinairement de la manière suivante. On convertit le carbone en acide carbonique, et on détermine le volume de cet acide, ou bien on le fait passer à travers de l'eau de chaux ou de baryte, afin de calculer la quantité de carbone d'après le poids des carbonates terreux. Pour convertir le carbone en acide carbonique, on a recours à des méthodes qui varient suivant que ce corps est plus ou moins intimement combiné avec d'autres substances, et suivant aussi la nature de celles-ci.

La meilleure méthode d'oxider le carbone dans une substance qui en contient, est celle que *Gay-Lussac* a fait connaître le premier. On prend une certaine quantité de cette substance, on la pèse et on la fait rougir, dans un appareil convenable, avec un grand excès d'oxide cuivrique. Le charbon réduit l'oxide, tandis que lui-même, si ce dernier est assez abondant, est transformé en acide carbonique. Lorsque la substance sur laquelle on opère contient encore certains principes constituans susceptibles de réduire l'oxide cuivrique, on obtient ordinairement d'autres produits volatils en même temps que l'acide carbonique. Comme les corps renfermant du carbone dont l'oxide cuivrique peut déterminer la décomposition, contiennent presque toujours aussi de l'hydrogène, dont la présence est cause que pendant la combustion avec l'oxide cuivrique, il se produit, non-seulement de l'acide carbonique, mais encore de l'eau, la description de l'appareil convenable pour exécuter cette opération et celle des précautions qu'on doit observer, seront données en détail dans le cinquante-troisième chapitre de cette partie, qui traitera de la détermination quantitative de l'hydrogène et de ses combinaisons.

Il est certains cas dans lesquels, au lieu d'oxide cuivrique, on peut employer le gaz oxigène, ou le chlorate potassique, et parfois même le nitrate potassique. Le carbone se trouve transformé par là en acide carbonique. Lorsqu'on a recours au chlorate potassique, on se sert la plupart du temps d'un appareil semblable à celui qui est usité dans la méthode par l'oxide cuivrique. On se sert fréquemment du nitrate potassique, dans le cas surtout où il s'agit d'analyser quantitativement des mélanges de charbon avec d'autres substances combustibles, qui ont été préparés pour les besoins des arts. En pareille circonstance, on détermine ordinairement la quantité des acides qui se produisent par l'oxidation des autres substances, et qui se combinent avec la potasse du nitrate potassique, on trouve alors, par la perte, la somme totale de l'acide carbonique ou du charbon. Cependant on peut aussi déterminer la quantité de l'acide carbonique qui a été produit, une portion de cet acide s'unit avec la potasse, pour donner naissance à du carbonate potassique, tandis qu'une autre se dégage à l'état de liberté.

Lorsque le carbone est combiné avec des substances susceptibles d'être dissoutes par des acides qui n'exercent pas d'action oxidante, comme l'acide hydrochlorique, on l'obtient sous la forme d'un résidu insoluble en traitant les substances par ces réactifs. On réunit le résidu sur un filtre pesé, on le lave, et après l'avoir parfaitement desséché, on en détermine le poids. Cependant il est difficile de peser avec beaucoup d'exactitude une quantité considérable de charbon en poudre, mais la pesée s'exécute fort bien pour de petites quantités. Après qu'elle est terminée, il ne faut jamais négliger de brûler le charbon à l'air, pour voir s'il ne laissera pas encore des substances étrangères, sous la forme d'une cendre, dont on détermine le poids, qu'on déduit du sien. Cependant, si les substances combinées avec le carbone se dissolvent dans l'acide hydrochlorique étendu, en donnant lieu à la décomposition de l'eau et à un dégagement de gaz hydrogène, cette méthode ne saurait être employée, parce que le gaz hydrogène mis en liberté forme, avec le carbone, des combinaisons qui sont volatiles.

Séparation du carbone dans des combinaisons silicifères. — Il est rare que le charbon existe en quantité considérable dans des combinaisons silicifères. La pyrorthite est la seule des combinaisons silicifères naturelles, analysées jusqu'à ce jour, qui soit dans ce cas. En l'analysant, *Berzelius* (*Afhandlingar*, t. V, pag. 525) a déterminé la quantité du carbone d'après la perte qu'une quantité pesée du minéral éprouvait par la calcination à l'air. Mais comme la pyrorthite contient en outre de l'eau, il faudrait en prendre une autre quantité pesée, la faire rougir dans une cornue, à l'abri du contact de l'air, et déterminer, d'après la perte, la quantité de l'eau et d'autres substances volatiles.

Lorsqu'il n'y a, dans les combinaisons silicifères, que de très-petites quantités de substances contenant du carbone, ce qui est ordinairement le cas de celles dans lesquelles on trouve beaucoup de magnésie, il est difficile de déterminer ces substances de manière à obtenir un résultat certain.

Manière de séparer le carbone du phosphore. — Le phosphore ne forme, avec le carbone, aucune combinaison qui ait été analysée exactement. Si ce corps contenait du carbone, on pourrait l'en séparer en faisant rougir le mélange à l'abri du contact de l'air.

Manière de séparer le carbone du soufre. —

Berzélius et *Marcet* (*Schweigger's* Jahrb., Bd. IX, S. 293) ont analysé la combinaison du soufre avec le carbone, en faisant passer les vapeurs du sulfide carbonique sur de l'oxide ferrique chauffé au rouge. Il se forma du sulfure de fer et du gaz acide carbonique, qui fut recueilli sur la cuve à mercure, mais il se produisit aussi en même temps un peu de gaz acide sulfureux, qui fut obtenu mêlé avec le gaz acide carbonique. L'oxide ferrique avait été mis dans un tube de verre, qui fut tenu rouge pendant toute la durée de l'opération; les vapeurs du sulfide carbonique furent conduites dessus d'une manière extrêmement lente et uniforme. Voici le procédé qu'on mit en usage pour cela : on introduisit le sulfide carbonique dans une petite cornue, et on l'y pesa, puis on joignit hermétiquement la cornue avec la partie du tube de verre qui n'était point rouge. On chauffa alors la cornue par le moyen d'une lampe placée à côté et non point au-dessous; la chaleur rayonnante de la flamme produisit une chaleur suffisante, de sorte qu'à peu près toutes les minutes une seule bulle de gaz montait dans la cloche, sur le mercure. La cornue était garantie par un écran de la chaleur rayonnante du fourneau dans lequel on faisait rougir le tube de verre avec l'oxide ferrique.

L'opération terminée, l'oxide ferrique, converti pour la plus grande partie en sulfure de fer, fut soigneusement traité par de l'eau régale, et l'on détermina la quantité d'acide sulfurique produit et de soufre mis en liberté.

Quant aux gaz qui avaient été recueillis dans la cloche, sur le mercure, on s'y prit de la manière suivante pour les séparer les uns des autres : On remplit une petite éprouvette d'une quantité pesée de suroxide plombique, et on l'entoura d'un morceau de peau de gant, puis on la fixa à l'extrémité d'un fil de fer mince et rougi, et on l'introduisit dans la cloche, à travers le mercure. L'acide sulfureux s'oxida aux dépens du suroxide, et forma du sulfate plombique. Au bout de douze heures, on introduisit de la même manière une seconde éprouvette pleine d'hydrate potassique, afin d'absorber le gaz acide carbonique. Lorsque toute absorption cessa, et qu'il n'y eut plus dans la cloche que l'air atmosphérique qui se trouvait dans l'appareil avant l'expérience, on pesa les éprouvettes, et, par l'augmentation de leur poids, on trouva les quantités de l'acide sulfurique et de l'acide carbonique; il fut facile ensuite de déterminer la composition du sulfide carbonique.

Lorsqu'au contraire on n'a qu'un simple mélange de soufre et de carbone à analyser quantitativement, la meilleure méthode consiste à en prendre une certaine quantité, à la peser et à la chauffer lentement, à l'abri du contact de l'air; le soufre se volatilise, tandis que le charbon reste; on détermine le poids de ce dernier. Pour éviter complètement l'accès de l'air, on chauffe le mélange dans un gaz qui ne puisse exercer aucune action sur le carbone. Le gaz hydrogène est celui qui convient le mieux pour cela. L'opération s'exécute dans un appareil semblable à celui qui est représenté Pl. II, fig. 2. On met le mélange dans la boule de verre *g*, que l'on pèse ensuite, et, avec la flamme d'une petite lampe à esprit-de-vin, on chasse complètement du tube de verre le soufre qui se volatilise. Après le refroidissement total, on pèse de nouveau la boule *g*, ce qui fait connaître la quantité du carbone.

Si l'on veut déterminer la quantité du soufre, non par la perte, mais d'une manière immédiate, on convertit ce corps en acide sulfurique, qu'on précipite ensuite par une dissolution d'un sel barytique. La méthode la plus commode, suivant *Gay-Lussac* (*Annales de chimie*, t. XVI, p. 435), pour oxider le soufre d'un mélange de ce corps et de charbon, consiste à prendre une certaine quantité du mélange, à la peser, à le mêler exactement avec du carbonate potassique, puis avec du nitrate potassique et du chlorure sodique, et à mettre le feu au tout. On peut se servir pour cela d'un creuset de platine, que le mélange n'attaque point. La masse brûle très-tranquillement, et devient blanche. On dissout le résidu dans de l'eau, on acidifie la dissolution avec ménagement, en y versant de l'acide hydrochlorique, et on y ajoute une dissolution de chlorure barytique. La quantité du soufre est calculée ensuite d'après celle du sulfate barytique qui se produit.

L'addition du carbonate potassique est nécessaire pour empêcher qu'il ne se volatilise du soufre; celle du chlorure sodique a pour but de rendre la combustion moins vive. Les proportions à employer sont, pour une partie du mélange de soufre et de charbon, quatre parties de carbonate potassique, sept à huit de nitrate potassique, et seize de chlorure sodique.

Il est très facile de déterminer ainsi la composition quantitative de la poudre à canon. On trouve la quantité du nitre en traitant une quantité pesée de cette poudre par l'eau, et en évaporant jusqu'à siccité la liqueur séparée par la filtration du mélange de charbon et de soufre. Pour déterminer ensuite la quantité du charbon, on fait sécher avec soin le résidu insoluble, et on le pèse sur un filtre pesé lui-même; ensuite on en prend une quantité dont le poids soit bien déterminé, et on procède à son égard exactement comme il vient d'être dit. On mêle une autre portion de poudre à canon avec une égale quantité de carbonate potassique, une égale quantité de nitrate potassique, et une quantité quadruple de chlorure sodique, et on agit de la manière qui a été décrite plus haut.

Manière de séparer le carbone des métaux et surtout du fer. — L'analyse des combinaisons du carbone avec les métaux présente souvent les plus grandes difficultés. Nous ne connaissons qu'un très-petit nombre de ces combinaisons.

Les plus importantes sont incontestablement celles du carbone avec le fer, dont la connaissance peut souvent être d'un très grand intérêt sous le rapport technologique. En traitant les fers carburés par des acides étendus qui n'exercent pas d'action oxidante, comme l'acide hydrochlorique, on obtient un volume moindre de gaz hydrogène que quand on traite une égale quantité de fer pur par les acides, dans le premier cas, une partie du carbone s'unit avec de l'hydrogène, d'où résulte une huile volatile; et, après la dissolution du fer, le résidu ne contient pas, à beaucoup près, la totalité du charbon. On pourrait bien trouver la quantité de ce dernier par la perte, en traitant la dissolution hydrochlorique du fer carburé par l'acide nitrique, afin de convertir l'oxide ferreux en oxide ferrique, et calculant la quantité de fer d'après celle d'oxide ferrique qu'on obtiendrait. Si, dans ce cas, la dissolution de l'oxide ferrique ou le résidu non dissous par l'acide contenait encore de petites quantités d'oxide manganeux, de magnésie, d'acide sulfurique, d'acide phosphorique ou d'acide silicique, ces substances pourraient être déterminées quantitativement, soit dans la liqueur, soit dans le résidu rougi à l'air, au moyen des méthodes qui ont été exposées précédemment. Elles existent dans le fer carburé à l'état de manganèse, de magnésium, de soufre, de phosphore et de silicium.

Mais comme la quantité de carbone est ordinairement très-faible dans le fer, on n'arriverait qu'à des résultats fort incertains si l'on avait recours à cette méthode pour la déterminer. C'est pourquoi il en a été proposé plusieurs ayant pour but de faire trouver immédiatement la quantité de carbone. La plus convenable est celle de *Berzélius* (Traité de Chimie, t. II, d'après laquelle on procède de la manière suivante. On fond du chlorure argentique en un gâteau, qu'on introduit dans un vase contenant de l'eau, qu'une plaque de verre garantit du contact de l'air, on pose ensuite le morceau de *fer carburé* qu'on veut soumettre à l'analyse sur le chlorure argentique. Le chlorure est réduit par le fer, qui se convertit en chlorure ferreux et se dissout, le charbon reste sur le gâteau d'argent réduit en partie, on peut aisément le séparer, et le réunir sur un filtre pesé. L'opération dure long-temps, lorsque le morceau de fer est gros. Il faut employer le chlorure d'argent en excès, c'est-à-dire en mettre plus de cinq parties et un tiers pour une partie de fer. On doit éviter le contact de l'air atmosphérique, parce qu'il pourrait séparer de la dissolution du chlorure ferreux de l'hydrate ferrique qui se mêlerait avec le charbon. Cet inconvénient n'est pas à craindre quand on ajoute à l'eau quelques gouttes d'acide hydrochlorique, qui ont en outre l'avantage de faire marcher l'opération avec plus de rapidité; cependant il faut toujours veiller à ce que l'acide qu'on ajoute soit en trop petite quantité pour pouvoir exercer une action dissolvante sur le fer.

Cette méthode peut être appliquée à d'autres métaux que le fer, pourvu qu'ils soient capables de réduire l'argent du chlorure argentique; elle permet de reconnaître les substances étrangères qui peuvent être mêlées avec eux, et de déterminer aisément les quantités de ces substances.

Une autre méthode de *Berzélius* consiste à traiter une quantité pesée de fer carburé par du chlore gazeux sec, dans un appareil semblable à celui qui est représenté Pl. II, fig. 2. On chauffe le fer jusqu'au rouge, et l'on cherche à sublimer le chlorure ferrique qui se forme; il reste le charbon, dont on peut déterminer le poids. Ici l'on doit éviter que le gaz chlore qui passe sur le fer rouge soit accompagné d'un peu de gaz oxigène et d'air atmosphérique, parce qu'il pourrait arriver alors que du carbone se volatilisât à l'état de gaz oxide ou de gaz acide carbonique.

Cependant comme il est souvent difficile d'avoir du gaz chlore parfaitement pur, il y aurait peut-être un grand avantage à se servir du brome. Il faudrait alors prendre une quantité quelconque du *fer carburé* qu'on veut examiner, la peser, la mettre dans un vase, verser de l'eau dessus et ajouter du brome. Il se produirait du bromure ferrique, et le charbon restant, on le séparerait de la liqueur par la filtration, et on le ferait sécher sur un filtre pesé. Mais il serait nécessaire, en pareil cas, de pulvériser le fer, ou du moins de le casser en petits morceaux.

On pourrait aussi substituer l'iode au chlore et au brome, en observant à son égard les mêmes précautions que par rapport au brome.

Berzélius a encore proposé une autre méthode, qui consiste à chauffer le fer carburé jusqu'au rouge, en faisant passer lentement dessus un courant de gaz oxigène. Le fer se transforme en oxide ferroso-ferrique, et le charbon en gaz acide carbonique, qu'on reçoit dans de l'eau de chaux ou de baryte jusqu'à ce que la liqueur ne se trouble plus. On calcule ensuite la quantité du carbone d'après celle qu'on a obtenue de carbonate terreux.

Berzélius a encore proposé une quatrième méthode pour déterminer le carbone contenu dans un carbure de fer (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XXVII, S. 121). Après avoir réduit le fer, s'il est possible, en limaille, on l'arrose avec de l'eau et on y ajoute, par petites portions, de l'acide nitrique qui doit être exempt d'acide hydrochlorique et d'acide nitreux. Le rapport entre l'eau et l'acide nitrique est indifférent, l'opération marche plus facilement lorsque la quantité de l'eau n'est pas trop grande. Le mélange s'échauffe, et il n'y a pas d'inconvénient à ce que sa température s'élève jusqu'à 40°; la dissolution ne s'en opère que plus rapidement. Aussitôt que l'acide est saturé, la dissolution commence à se refroidir par une nouvelle addition d'acide, quand bien même on continue

de l'agiter. Dès que la dissolution est concentrée jusqu'à un certain point, on la décante, et on traite de nouveau le résidu avec un mélange d'acide nitrique et d'eau. Cependant il ne faut pas laisser la limaille de fer très-longtemps, par exemple cinq à six heures, en contact avec la dissolution saturée, car alors on obtiendrait une masse bleue et agglutinée, sur laquelle une nouvelle dose d'acide n'agirait qu'avec lenteur. L'acide se colore, pendant l'opération, en jaunâtre terne, et la liqueur qui tient en suspension du charbon très-divisé, devient gris-pâle, quand celui-ci s'est déposé. Dans le cours de l'opération il ne se dégage point de gaz. Il se forme du nitrate d'ammoniaque et du nitrate de protoxide de fer, et le charbon, ainsi que d'autres alliages qui ont pu se trouver dans le fer, comme aussi l'acide silicique, si le fer a contenu du silicium, restent sans se dissoudre. La dissolution s'opère très-rapidement, si on remue sans cesse la limaille de fer. La dissolution une fois achevée, peut être échauffée très-fortement, presque jusqu'au point d'ébullition, sans qu'il se forme du deutoxide de fer et sans qu'il se dégage du deutoxide d'azote.

Après avoir séparé la dissolution des matières non dissoutes, on la fait bouillir avec de l'acide nitrique pour convertir l'oxide ferreux en oxide ferrique.

Indépendamment de ces méthodes on en connaît encore une autre, qui a été indiquée par *Berthier* (Annales des Mines, 3ᵉ série, t. III, pag. 220), et au moyen de laquelle on a l'avantage de pouvoir déterminer avec certitude le contenu du fer en carbone, quand bien même ce métal renferme simultanément du silicium, suivant *Berthier*, l'analyse par le chlore, le brome ou l'iode, donne, dans ce cas, un contenu trop faible en carbone. Cette méthode consiste à oxider par l'oxigène de l'air atmosphérique, à la température ordinaire, le fer maintenu constamment humide, et à traiter le produit par l'acide hydrochlorique, qui dissout l'oxide ferrique sans toucher au charbon et à l'acide silicique formé. Quand on opère sur des quantités, qui ne soient pas trop grandes, dans des vaisseaux convenablement spacieux, on ne remarque aucun dégagement de gaz hydrogène, de sorte que le fer et le silicium ne s'oxident qu'aux dépens de l'air atmosphérique, et non aux dépens de l'eau. L'expérience a aussi démontré qu'en suivant cette méthode, on obtient la plus grande quantité de charbon du fer.

L'opération exige huit jours, lorsqu'on analyse environ 10 grammes de fer carburé : cependant elle se termine d'autant plus promptement, que le fer est plus divisé. Si le fer est très-cassant, comme la fonte blanche et l'acier trempé, on le pulvérise dans un mortier de fonte, et après l'avoir tamisé, on le broie dans un mortier d'agate. Si le fer est au contraire plus ou moins ductile, comme la fonte grise, on le réduit en limaille, en se servant toutefois d'une lime très-fine et très-dure. On met alors environ 10 grammes de cette limaille dans une large capsule d'évaporation en porcelaine, et après les avoir humectés avec de l'eau, on abandonne le tout au repos. Le lendemain on trouve une grande quantité de rouille sur le fer; on l'humecte de nouveau, on le broie, on y ajoute de l'eau, on emporte l'oxide de fer produit par la lévigation, et on laisse s'oxider le fer resté intact, en ayant soin de le maintenir continuellement humide. Quand l'oxidation est achevée, on ajoute un excès d'acide hydrochlorique à toutes les liqueurs et aux dépôts d'oxide ferrique, on évapore le tout à peu près jusqu'à siccité, on traite le résidu par l'acide hydrochlorique et on le lave. Il est à propos de l'échauffer à l'abri du contact de l'air, après la dessiccation, et de le peser ensuite. Alors on le fait rougir au contact de l'air dans un petit creuset de platine, jusqu'à ce que tout le charbon se soit consumé, et on pèse le nouveau résidu ; la perte indique la quantité du charbon. Le dernier résidu est de l'acide silicique. Lorsqu'il contient des paillettes de graphite, on le fait bouillir avec une lessive de potasse qui dissout l'acide silicique et laisse le graphite sans le dissoudre.

Une très-petite quantité d'acide accélère beaucoup l'oxidation du fer à l'air, cependant il vaut mieux ne pas recourir à cette addition, qui donne lieu à un dégagement de gaz hydrogène et occasione ainsi une perte en carbone. Mais il est permis de mêler l'eau dont on se sert pour humecter le fer avec un peu de chlorure sodique, qui favorise l'oxidation sans le moindre développement de gaz hydrogène.

Toutes les fois qu'on veut déterminer la quantité du carbone dans le fer, il est indispensable de savoir à quel état il s'y trouve. Dans les fontes grises, suivant *Karsten*, une partie du carbone est combinée chimiquement avec le fer, à l'état de carbure de fer, tandis qu'une autre n'y est que mélangée à l'état de charbon pur et cristallin, de graphite. On regardait autrefois le graphite comme une combinaison chimique d'une petite quantité de fer avec beaucoup de charbon ; mais on sait maintenant, d'après *Karsten*, que ce minéral est du charbon pur. *Karsten* (*Handbuch der Eisenhüttenkunde*, Th. I, S. 570) indique la méthode suivante pour déterminer la quantité du graphite dans une fonte : On prend un peu de cette dernière, on la pèse, et on la dissout dans de l'acide nitrique auquel on a ajouté un peu d'acide hydrochlorique, le résidu contient le charbon cristallin (graphite) et une combinaison extractiforme de charbon qui provient du charbon du carbure de fer, on y trouve en outre de l'acide silicique et quelques oxides dont les métaux étaient combinés avec le fer. On verse sur le résidu une dissolution de potasse pure, qui

dissout la combinaison entracifforme, ainsi que l'acide silicique, s'il y en a, et n'attaque point le graphite. Après avoir lavé ce dernier, on peut encore le traiter par l'acide hydrochlorique, afin de le purifier complètement, puis on le lave, on le fait sécher, et on le pèse.

Si maintenant, à l'aide du chlorure argentique, on a déterminé la quantité totale du charbon dans une autre portion de fonte, il ne reste plus qu'à en soustraire celle du graphite, pour savoir combien de carbone était combiné avec le fer à l'état de carbure. Cependant il ne faut pas perdre de vue que le charbon mis à nu par le chlorure argentique peut contenir encore de l'acide silicique et autres substances, dont on doit déterminer la quantité, pour la défalquer du poids du charbon.

Comme les substances autres que le charbon sont en plus petite quantité encore que ce dernier, dans les fers carburés, et qu'il peut souvent être important de savoir exactement à combien elles s'élèvent, il est bon d'exécuter une analyse à part pour arriver à la détermination de chacune d'elles.

La quantité de soufre est si peu considérable, d'après *Karsten Eisenhüttenkunde*, Th. I, S. 400, même dans les fers les plus cassans, qu'après avoir oxidé ceux-ci au moyen de l'eau régale, on ne peut pas l'apprécier avec certitude à l'aide des dissolutions des sels barytiques. Le mieux est donc, quand on veut la déterminer, de dissoudre le fer dans de l'acide hydrochlorique et de volatiliser tout le soufre qu'il peut contenir sous la forme de gaz sulfide hydrique. On prend pour cette analyse cinq grammes de fer réduit en petits morceaux de la grosseur d'un grain de millet, on dissout le métal avec lenteur et sans le concours de la chaleur, dans un appareil semblable à celui qui est représenté Pl. II, fig. 4. Les flacons contiennent une dissolution métallique, et de préférence à toute autre une dissolution de chlorure cuivrique. Lorsque le gaz sulfide hydrique se dégage avec beaucoup de lenteur, sa décomposition est déjà complète dans le premier flacon, de sorte qu'il n'y a pas besoin d'en mettre plus de deux. Les fontes exigent dix à quatorze jours, les aciers huit à dix, et les fers en barre trois à quatre pour se dissoudre complètement. Afin de faire absorber par la dissolution métallique le gaz sulfide hydrique qui reste encore dans la bouteille de dégagement après que la dissolution est achevée, on le chasse au moyen du gaz acide carbonique, en suivant pour cela la marche qui a été tracée p. 327.

Pour déterminer combien le fer carburé contient de phosphore, on en dissout une nouvelle quantité dans de l'acide nitrique, avec le concours de la chaleur, le phosphore se convertit par là en acide phosphorique. On peut, au lieu d'acide nitrique, prendre de l'eau régale pour dissoudre le fer, mais ce réactif convient moins que l'autre. Trois grammes de fer sont une quantité suffisante pour l'analyse. On évapore la dissolution jusqu'à siccité, dans une capsule de porcelaine, et on l'y chauffe aussi fortement que possible. On mêle ensuite la masse sèche, dans un creuset de platine, avec trois à quatre fois son poids de carbonate potassique, et on fait rougir le tout. Après le refroidissement, la masse est traitée avec de l'eau : ce liquide dissout du phosphate potassique et l'excès de carbonate potassique qui a été employé, il reste l'oxide ferrique, qu'on réunit sur un filtre. Si le fer qui a été soumis à l'analyse contient du soufre, celui-ci se trouve aussi à l'état de sulfate alcalin, dans la liqueur séparée de l'oxide ferrique par la filtration. Quand il y a du manganèse, on trouve aussi du manganate potassique dans la dissolution, mais ce sel se décompose par l'effet d'une digestion prolongée, et il résulte de là des flocons bruns d'oxide manganique. On sursature avec ménagement la liqueur filtrée en y versant de l'acide nitrique, et on peut ensuite l'évaporer jusqu'à siccité, pour séparer l'acide silicique dissous, si le fer contenait du silicium. On humecte la masse sèche avec de l'acide nitrique, et, au bout de quelque temps on verse dessus de l'eau, qui laisse l'acide silicique sans le dissoudre. On ajoute à la dissolution de l'ammoniaque qui, dans le cas où le fer aurait contenu de l'aluminium, précipite du sous-phosphate aluminique. On acidifie ensuite très-légèrement la liqueur alcaline, en y versant de l'acide acétique, et on en précipite l'acide phosphorique, par le moyen d'une dissolution d'acétate plombique. Le phosphate plombique ainsi produit est traité comme il a été dit p. 236. Il ne faut pas perdre de vue que, dans le cas où le fer soumis à l'analyse contiendrait du soufre, du sulfate plombique peut se précipiter avec le phosphate plombique. Mais comme, en pareille circonstance, la quantité du soufre a déjà été déterminée par une autre expérience, on parvient sans peine à calculer combien il se précipite alors de sulfate plombique, et on en défalque la quantité de celle qu'on a obtenue de phosphate plombique. Ainsi donc, en déterminant la quantité de l'oxide plombique, on sait combien il y avait de cet oxide combiné avec l'acide sulfurique, et combien avec l'acide phosphorique.

Cette méthode de trouver la petite quantité de phosphore dans le fer, ou plutôt d'acide phosphorique dans la dissolution nitrique, mérite la préférence sur celle qui consiste à sursaturer la dissolution avec de l'ammoniaque, et à séparer l'acide phosphorique par le sulfhydrate ammonique : en suivant cette dernière marche, on peut fort aisément ne pas apercevoir une très-petite quantité d'acide phosphorique, lorsqu'on n'a pas fait digérer le tout avec le sulfhydrate ammonique pendant un laps de temps suffisant.

Si le fer carburé soumis à l'analyse contient du chrome, la quantité de ce dernier peut être

déterminée de la même manière que celle du phosphore. Par la calcination avec du carbonate potassique, il se produit du chromate potassique qui, comme le phosphate potassique, se dissout dans l'eau. La marche à suivre est du reste la même, on obtient du chromate plombique, et, quand il y a en même temps du phosphore, du phosphate plombique, auquel le chromate donne une teinte jaunâtre. Après la pesée, on traite le précipité par l'acide hydrochlorique et l'alcool, de l'oxide chromique se dissout, et l'on obtient un résidu insoluble de phosphate et de chlorure plombiques, après avoir recueilli ceux-ci sur un filtre, on précipite l'oxide chromique de la liqueur filtrée, en y versant de l'ammoniaque après l'avoir chauffée, pour volatiliser l'alcool.

Lorsque le fer contient du vanadium, après l'avoir divisé convenablement, on le fait fondre, suivant *Sefstræm* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XXI, S. 47), avec du salpêtre, et on traite la masse fondue par l'eau, qui dissout du vanadate potassique. On neutralise la liqueur et on en précipite l'acide vanadique au moyen de l'acétate ou du nitrate plombique, on réunit le précipité sur un filtre et on le lave. Il contient ordinairement encore de l'acide phosphorique ainsi que de l'alumine et de la zircone. On l'arrose avec de l'acide hydrochlorique concentré, et, après y avoir ajouté un peu d'alcool, on expose le mélange, pendant quelques heures, à une température voisine de l'ébullition. La liqueur bleue, qui contient de l'hydrochlorate vanadique avec les autres substances, est évaporée; le résidu est dissous dans l'eau et traité par l'acide nitrique, dans le but de convertir l'oxide vanadique en acide vanadique, qu'on sature avec du carbonate potassique, la dissolution est évaporée et la masse saline calcinée dans un creuset de platine jusqu'à ce qu'elle soit entrée en fusion. Alors on la dissout dans la plus petite quantité possible d'eau, et on place un morceau de chlorure ammoniacal dans la dissolution. Pendant que ce sel se dissout, il se forme du vanadate ammonique qui se précipite. On le porte sur un filtre, on le lave avec une dissolution de chlorure ammoniacal, pour le débarrasser de l'acide phosphorique, et on l'enlève du filtre par l'alcool. Le vanadate ammonique est converti par la calcination en acide vanadique dont on détermine le poids.

Le silicium que contenait le fer doit être cherché, à l'état d'acide silicique, tant dans le résidu insoluble que dans la dissolution acide elle-même.

Le titane qui, s'il y en avait, ne saurait jamais être qu'en quantité extrêmement faible, parce que ce métal paraît ne pas s'allier avec le fer, ne pourrait être séparé d'une autre manière qu'en traitant la dissolution nitrique ainsi qu'il a été dit p. 306.

Enfin, pour déterminer la quantité du manganèse dans les fers, on traite la dissolution du métal comme il a été dit p. 286. En présence d'une proportion tellement prépondérante d'oxide ferrique dans la liqueur, il n'est pas difficile de déterminer une quantité même faible de manganèse.

Détermination de l'oxide carbonique. — Il est rare qu'on ait à déterminer l'oxide carbonique. Pour arriver à sa détermination quantitative, on le convertit, par la détonation avec du gaz oxigène, en gaz acide carbonique, d'après le volume ou le poids duquel on calcule celui du gaz oxide carbonique. On prend une suffisante quantité de ce dernier gaz, on en détermine exactement le volume, sur la cuve à mercure, dans un tube gradué où l'on puisse opérer une détonation par le moyen de l'étincelle électrique, on y ajoute un peu plus de la moitié de son volume de gaz oxigène, et on fait passer une étincelle électrique à travers le mélange. Si le gaz oxide carbonique était bien pur, un volume de ce gaz en donne un de gaz acide carbonique. Par conséquent, si, à un volume de gaz oxide carbonique, on a ajouté exactement un demi-volume de gaz oxigène, il doit y avoir un volume de gaz après la détonation. Mais, afin de connaître avec plus de précision la quantité du gaz acide carbonique qui s'est produit, on commence par déterminer le volume du gaz après la détonation, puis on y introduit, à travers le mercure, un petit bâton d'hydrate potassique, très-faiblement humide, qu'on a fixé au bout d'un fil de fer mince, par exemple d'une corde de clavecin rougie au feu. Le gaz acide carbonique est absorbé par la potasse, à mesure que le mercure s'élève dans le tube, par l'effet de cette absorption, on remonte le fil de fer, afin que la potasse se trouve toujours au dessus du métal. Lorsqu'il ne se fait plus d'absorption, on retire l'alcali, avec le fil de fer, et on détermine exactement le volume du gaz restant. De cette manière, on trouve rigoureusement le volume du gaz acide carbonique, ce qui permet de déterminer sans peine la quantité de gaz oxide carbonique. Le gaz restant consiste, lorsque le gaz oxide carbonique analysé était pur, en gaz oxigène, qui doit toujours être mis en excès. Quant aux précautions qu'il faut observer dans cette expérience, elles sont les mêmes que celles auxquelles on doit s'astreindre en général dans la détermination quantitative des gaz, et qui seront exposées fort au long dans le cinquante-troisième chapitre, où je traiterai de l'analyse du plus grand nombre des gaz.

Détermination de l'acide oxalique. — La meilleure manière de déterminer quantitativement le second degré d'oxidation du carbone, ou l'acide oxalique, consiste à le précipiter sous la forme d'oxalate calcique, par le moyen d'une dissolution calcique. En conséquence, lorsque l'acide oxalique est dissous dans une liqueur, on sature aussi exactement que possible la dissolution avec de l'ammoniaque, et on l'étend

d'eau. Ensuite on y ajoute la dissolution d'un sel calcique neutre, dans la plupart des cas, celle du chlorure calcique mérite la préférence; on lave le précipité d'oxalate calcique qui résulte de là. On pourrait bien, d'après son poids, calculer celui de l'acide oxalique, mais comme il est nécessaire de chasser complétement l'eau de l'oxalate calcique par la dessiccation, le mieux est de faire rougir ce sel, pour le convertir en carbonate calcique, d'après le poids duquel on détermine celui de l'acide oxalique. La conversion de l'oxalate calcique en carbonate calcique s'exécute comme il a été dit p. 130.

Il faut avoir soin, quand on précipite l'oxalate calcique, que la liqueur ne contienne pas d'ammoniaque libre, parce qu'autrement, au bout de quelque temps d'exposition à l'air libre, indépendamment de l'oxalate calcique, il se précipiterait aussi du carbonate calcique.

La détermination de l'acide oxalique dans les oxalates que l'eau peut dissoudre s'exécute de la même manière. Lorsqu'on a un oxalate neutre à examiner, on se borne à le dissoudre dans de l'eau, et à le précipiter par la dissolution d'un sel calcique neutre. S'il s'agit d'un suroxalate, on commence par en saturer exactement la dissolution avec de l'ammoniaque.

Comme les oxalates potassique et sodique neutres se convertissent, par la calcination, en carbonates alcalins neutres, il est très-facile de connaître combien ils contiennent d'acide oxalique. Il suffit d'en peser une certaine quantité, de la faire rougir, et de déterminer la quantité du carbonate alcalin qui se produit, on calcule ensuite sans peine celle de l'acide oxalique et de l'eau de cristallisation.

Quand on opère sur des oxalates insolubles dans l'eau, il faut s'y prendre autrement pour arriver à la détermination de l'acide oxalique. Si les sels ne contiennent point d'eau, on en fait rougir une quantité pesée, à l'abri du contact de l'air, dans la plupart des cas, il ne reste que la base seule, dont on détermine le poids. La perte indique la quantité de l'acide oxalique. Cependant beaucoup d'oxalates métalliques se réduisent complétement lorsqu'on les calcine à l'abri du contact de l'air.

Cependant, si l'oxalate contient de l'eau, et qu'on veuille déterminer immédiatement la quantité de l'acide oxalique, on peut, dans la plupart des cas, décomposer le sel en le faisant bouillir pendant un laps de temps suffisant avec une dissolution de carbonate potassique. Lorsque la base forme une combinaison insoluble avec l'acide carbonique, cette combinaison reste sans se dissoudre, tandis que l'acide oxalique s'unit à la potasse et se dissout. On sature exactement la dissolution avec de l'acide hydrochlorique, et on précipite l'acide oxalique par le moyen de la dissolution d'un sel calcique neutre.

Détermination de l'acide carbonique. — L'occasion de déterminer le troisième degré d'oxidation du carbone, l'acide carbonique, se présente très-souvent. On s'y prend pour cela de la manière suivante. Lorsque l'acide carbonique est à l'état de gaz, et qu'on veut en déterminer la quantité, on commence par mesurer exactement le volume de ce gaz dans un tube de verre gradué, sur du mercure, puis on introduit dans le tube, à travers le mercure, un petit bâton d'hydrate potassique légèrement humide, et fixé au bout d'un fil de fer rougi au feu. L'acide carbonique est absorbé par la potasse, dès qu'il ne se fait plus d'absorption, on retire le fil de fer et la potasse du tube, et on détermine rigoureusement le volume du gaz qui n'a point été absorbé, ce qui donne celui du gaz acide carbonique.

Si le gaz acide carbonique se trouve dans une grande cloche de verre non graduée, sur du mercure, on met un peu d'hydrate potassique dans une petite éprouvette, on l'entoure d'un morceau de peau de gant, et après l'avoir exactement pesée, on l'introduit dans la cloche, à travers le mercure, par le moyen d'un fil de fer rougi au feu. L'acide carbonique est lentement absorbé, lorsque toute absorption a cessé, on retire l'éprouvette, avec le fil de fer, de la cloche, on la nettoie des globules mercuriels qui peuvent y adhérer, et on la pèse. L'augmentation du poids indique combien il a été absorbé d'acide carbonique.

On conçoit aisément que, pour mettre cette méthode en usage, il faut que le gaz acide carbonique ne soit pas mêlé avec des gaz susceptibles d'être absorbés aussi par l'hydrate potassique.

Quand l'acide carbonique est contenu dans des substances solides, la méthode à employer pour en obtenir la détermination quantitative varie ordinairement selon qu'il est facile ou non de le séparer, par la calcination, des bases avec lesquelles il se trouve combiné. La plupart des carbonates perdent la totalité de leur acide carbonique quand on les fait rougir sur une lampe à esprit de vin à double courant d'air. Aussi est-il facile de déterminer très-exactement la quantité d'acide carbonique qu'ils contiennent, d'après la perte que la calcination leur fait éprouver, pourvu que d'autres substances volatiles ne s'y trouvent pas avec cet acide. On peut avoir recours à cette méthode pour tous les carbonates métalliques proprement dits, de même aussi que pour le carbonate magnésique, l'oxide métallique ou la magnésie reste à l'état de pureté. Quand l'oxide est très-facilement réductible, comme par exemple l'oxide plombique, l'oxide cadmique, etc., on exécute la calcination dans un petit creuset en porcelaine taré, si le cas contraire a lieu, on prend pour cela un creuset de platine.

Quelques carbonates, qui perdent bien leur acide carbonique par la calcination à l'air, mais dont les bases passent à un degré plus élevé d'oxidation pendant le cours de l'opéra-

tion, comme, par exemple, les carbonates ferreux, manganeux et cobaltique, doivent être analysés d'une autre manière. On peut les faire rougir dans l'atmosphère d'un gaz qui ne permette pas à l'oxide de s'oxider davantage. Parmi les gaz qu'on peut aisément se procurer, il n'y a que le nitrogène et l'acide carbonique qui conviennent à cet usage, les autres exerçant une action sur les oxides, qu'ils réduisent, ou avec lesquels ils forment d'autres combinaisons. Comme il faut beaucoup d'appareil pour faire passer un courant de gaz nitrogène sur la combinaison pesée, pendant qu'on la tient rouge, on se sert d'une atmosphère de gaz acide carbonique, quoique l'acide carbonique abandonne plus difficilement ses combinaisons dans une semblable atmosphère que dans celle de tout autre gaz.

On emploie pour cette opération un appareil semblable à celui qui est représenté Pl. II, fig. 5. La substance que l'on veut analyser est pesée dans la boule de verre *g*, qu'on met en communication avec une bouteille à dégagement. Un mélange de craie et d'acide nitrique étendu, ou aussi d'acide sulfurique étendu, que contient cette bouteille, fournit un courant de gaz acide carbonique, qu'on dessèche en lui faisant traverser un tube plein de chlorure calcique. Lorsque l'appareil entier est rempli de gaz acide carbonique, on fait peu à peu rougir la boule au moyen d'une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, et on la tient rouge durant un laps de temps assez long. Pendant le refroidissement, on continue à entretenir le courant de gaz, et après, on pèse la combinaison, dans la boule de verre. La perte de poids qui résulte de la calcination, indique combien il y avait d'acide carbonique dans la substance sur laquelle on a opéré. Il est nécessaire, après la pesée, de remettre la boule en communication avec l'appareil, et de la faire rougir encore une fois, afin de voir si tout l'acide carbonique en a été réellement chassé, ou si elle diminuera encore de poids. Enfin, il faut verser sur la combinaison calcinée un peu d'eau, puis de l'acide hydrochlorique, pour s'assurer qu'il ne se produit plus ainsi aucun dégagement de gaz acide carbonique.

Wallmstedt (*Schweigger's Jahrbuch*, Bd. XXXV, S. 400) s'est le premier servi de cette méthode. On procède de la même manière quand les oxides qui ont été désignés plus haut sont accompagnés d'autres bases encore, ce qui arrive presque toujours, car il est rare qu'on les trouve seuls combinés avec de l'acide carbonique. Le seul cas où l'on ne doive pas employer cette méthode, est celui où du carbonate calcique entre aussi dans la combinaison qu'on veut analyser, parce qu'il s'en faut de beaucoup que la calcination avec la flamme d'une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air dépouille complétement ce sel de son acide carbonique.

Lorsqu'un carbonate qui perd aisément son acide par la calcination contient en outre de l'eau, il faut nécessairement déterminer la quantité de cette dernière. A cette fin, on fait rougir la combinaison dans une petite cornue, pesée d'abord à vide, puis, après qu'on y a introduit le sel, on recueille l'eau qui se dégage, et on la pèse. En déduisant le poids de cette eau de la perte totale que le carbonate a éprouvée par le fait de la calcination, on trouve combien cette dernière contient d'acide carbonique.

La meilleure manière de procéder pour cela est la suivante. On prend un tube de verre fort, et on le souffle en boule à une de ses extrémités, de manière à produire un petit matras semblable à celui que représente la Pl. II, fig. 6. Après avoir déterminé le poids de ce matras, on y introduit la quantité de combinaison qu'on se propose d'analyser. On pèse le tout, et l'on connaît ainsi quelle est la quantité de carbonate sur laquelle on va opérer. Alors on effile le corps du matras, à environ un demi-pouce de la boule, et on le recourbe, de manière à lui donner la forme d'une petite cornue *a* (Pl. II, fig. 7). On pèse de nouveau le vase, et, au moyen d'un tube en caoutchouc, on le fait communiquer avec un petit récipient *b*, dont la pointe pénètre dans un petit tube de verre *c* plein de chlorure calcique. Le récipient *b* et le tube *c* sont pesés, avec le tube de caoutchouc, avant l'expérience. L'appareil étant monté, on chauffe long-temps la boule *a*, au moyen d'une lampe à esprit-de-vin. La plus grande partie de l'eau qui se dégage se réunit dans le récipient *b*, une partie va plus loin cependant, sous la forme de vapeur, et est absorbée complétement par le chlorure calcique du tube *c*. Quand la boule *a* n'est point de verre très-fort, elle ne peut pas supporter la chaleur nécessaire pour que l'acide carbonique se dégage complétement. Après le refroidissement, on coupe l'extrémité de la cornue au point *d*, parce qu'une goutte d'eau reste adhérente au bout de la partie effilée, et l'on pèse ensemble ce bout, le récipient *b* et le tube *c*. Cependant on attend pour cela que le gaz acide carbonique, qui est plus pesant que l'air atmosphérique, ait fait place à ce dernier. Ensuite on sèche le bout du tube, et on le pèse seul. L'augmentation de poids qu'ont acquis le récipient *b* et le tube *c*, consiste, déduction faite du poids du bout du tube, en eau. On pèse alors la cornue *a*, et on ajoute à son poids celui du bout du tube. Ce qu'elle a perdu en poids indique la quantité de l'eau et de l'acide carbonique pris collectivement. Or, comme on connaît la quantité de l'eau, il est facile d'en déduire celle de l'acide carbonique.

Comme un carbonate, dans la composition duquel il entre de l'eau, abandonne plus facilement la totalité de cette dernière que celle de son acide carbonique, par l'effet d'une chaleur qui n'est pas fort élevée, et que souvent une chaleur très-forte ne parvient pas à expulser com-

plétement l'acide carbonique, il vaut mieux n'employer la méthode dont la description vient d'être donnée que pour déterminer la quantité de l'eau seule. Afin d'obtenir ensuite celle de l'eau et de l'acide carbonique pris ensemble, on pèse une certaine quantité de la combinaison, et on la fait rougir dans un creuset de platine. On peut aussi déterminer la quantité de l'acide carbonique seul : pour y parvenir, on emploie des moyens qui seront décrits plus loin.

L'acide carbonique ne peut point être expulsé par la calcination de ses combinaisons avec les alcalis fixes, la baryte, la strontiane et même la chaux, car même le carbonate calcique ne perd pas complétement son acide carbonique lorsqu'on le fait rougir avec force dans un creuset de platine sur une lampe à esprit de vin à double courant d'air. Pour déterminer la quantité de l'acide carbonique dans ces sortes de combinaisons, on est donc obligé de recourir à des méthodes différentes de celles qui servent pour les autres carbonates.

On peut trouver la quantité de l'acide carbonique dans une combinaison, en déterminant le volume de gaz acide carbonique qu'un acide plus fort dégage d'un poids connu, de cette substance. A cet effet, on prend un tube gradué, plein de mercure et placé sur la cuve à mercure, on y introduit un peu d'acide hydrochlorique, et on y fait monter, à travers le métal, un petit morceau pesé de carbonate, dont l'acide hydrochlorique dégage de suite l'acide carbonique. Quand le volume du gaz n'augmente plus, on égalise le niveau du mercure dans le tube et dans la cuve, et on mesure le volume de ce gaz.

Cette méthode ne saurait cependant guère être recommandée, attendu qu'elle peut donner des résultats inexacts. En effet, on ne peut jamais savoir positivement combien de gaz acide carbonique a été absorbé par l'acide hydrochlorique. On est obligé aussi d'opérer sur des quantités trop faibles de carbonate, pour que cette circonstance seule ne puisse pas déjà frapper le résultat d'incertitude.

Il vaut donc mieux décomposer une quantité plus considérable du carbonate proposé, au moyen d'un acide fort, dans un petit flacon de dégagement. On peut choisir pour cela un flacon pareil à celui que représente la Pl. II, fig. 2. Après avoir introduit la substance dans le flacon, on adapte celui-ci à un tube rempli de chlorure calcique et muni d'un tube recourbé qui s'engage sous une cloche ou bien sous un grand cylindre rempli de mercure, et renversé sur ce métal. Ensuite on décompose le carbonate, en versant un acide par l'entonnoir, dont le col doit être très-long, l'acide carbonique qui se dégage vient se rassembler dans la cloche ou dans le cylindre. Il faut veiller à ce que le gaz n'ait pas à supporter une trop forte pression de la part du mercure. Quand la décomposition est achevée on fait passer dans la cloche ou dans le cylindre le gaz acide carbonique, qui occupe encore le vide du flacon de dégagement, en remplissant ce flacon avec de l'eau. Le gaz acide carbonique est alors déterminé en volume ou en poids, suivant que le cylindre ou la cloche est gradué ou non, en employant l'une ou l'autre des méthodes qui ont été exposées pag. 385.

Ordinairement on détermine aussi l'acide carbonique dans ses combinaisons, en décomposant par une quantité pesée d'un acide une quantité également pesée de cette substance, et, après la décomposition complète, calculant, d'après la perte en poids, combien il s'est dégagé d'acide carbonique.

Pour exécuter de cette manière la détermination quantitative de l'acide carbonique, il suffit de prendre des balances qui, même lorsqu'on les charge un peu, soient encore sensibles pour de très-petits poids : on y pèse, dans un vase quelconque, une quantité suffisante de l'acide avec lequel on se propose d'effectuer la décomposition, et on ajoute ensuite une quantité pesée du carbonate qu'on veut examiner. Quand on a soin de couvrir le vase avec un verre concave, pour empêcher que rien ne puisse se perdre par l'effet des éclaboussures, après la décomposition complète, la perte en poids indique la quantité de l'acide carbonique.

C'est là cependant une méthode qui ne peut pas donner un résultat fort exact. Comme il s'écoule souvent beaucoup de temps avant que la décomposition soit complète, il peut arriver aisément qu'un peu de l'acide dont on se sert pour l'effectuer, se volatilise, ou, s'il est peu volatil, mais étendu, qu'une petite quantité d'eau se vaporise. La perte qui résulte de là est plus forte encore lorsqu'on est obligé d'employer une légère chaleur pour opérer la décomposition, ce qui a lieu quelquefois.

Afin d'éviter tout-à-fait cette perte, on exécute l'expérience de la manière suivante. On prend une bouteille *a* (Pl. II, fig. 8), qui ait un goulot assez large, mais susceptible de recevoir un bouchon de liége, on y introduit une quantité pesée du carbonate qu'on se propose d'analyser, et on y glisse ensuite un petit vase *b*, contenant une quantité d'acide hydrochlorique, ou de tout autre acide, suffisante pour opérer la décomposition de la substance, avec laquelle on a soin qu'il n'entre pas en contact. Pour cela, on soude à l'une de ses extrémités un morceau de tube de baromètre, d'un large diamètre, on l'emplit d'acide, et on l'appuie contre la paroi de la bouteille *a*. Cette bouteille est fermée ensuite avec un bouchon de liége traversé par un tube de dégagement, qu'un tube en caoutchouc réunit avec un autre petit tube *b*, plein de chlorure calcique. On pèse le tout avec des balances qui, après avoir reçu un assez grand poids, soient cependant encore sensibles à de très-petits. Cela fait, on remue la bouteille *a*, pour renverser le petit vase *b* qui

contient l'acide. Celui-ci entre en contact avec le carbonate, dont il opère la décomposition. Toute l'eau qui, dans d'autres appareils, pourrait être perdue par projection ou par vaporisation, est absorbée par le chlorure calcique du tube *d*. Si le carbonate se décompose difficilement, et ne le fait qu'avec le concours de la chaleur, on peut aussi chauffer la bouteille *a* sans crainte de perte. Dès que la décomposition est achevée, on débouche la bouteille pendant quelques instans, afin que l'acide carbonique qu'elle contient encore puisse se mêler avec l'air atmosphérique, et être expulsé par lui. On la rebouche ensuite et on en détermine le poids, mais le lendemain seulement. Ce qu'elle a perdu en poids indique la quantité d'acide carbonique qui s'est dégagé.

Il est à remarquer, quant à la décomposition des carbonates par les acides, que quelques-uns d'entre eux se décomposent aisément, tandis que d'autres le font beaucoup plus difficilement. Il en est qu'on ne parvient à décomposer complètement qu'en les pulvérisant et les chauffant doucement avec les acides, qui doivent être non pas trop concentrés, mais un peu étendus. A ces carbonates appartiennent surtout quelques-uns de ceux qu'on trouve dans la nature, tels que carbonate ferreux (mine de fer spathique), et la combinaison de carbonate magnésique avec le carbonate calcique (spath magnésié).

Quand on veut déterminer la quantité de l'acide carbonique dissous dans une liqueur, on peut y parvenir, en précipitant cette dernière par la dissolution d'un sel calcique, qui donne naissance à du carbonate calcique. Cet effet peut avoir lieu, tant lorsque l'acide carbonique est à l'état de liberté dans la liqueur, que quand il s'y trouve combiné avec des alcalis, et qu'il forme avec ces bases, soit des carbonates, soit des sesquicarbonates ou des bicarbonates. On ajoute à la liqueur une dissolution de chlorure calcique, puis encore de l'ammoniaque, si elle contient de l'acide carbonique libre, des sesquicarbonates ou des *bicarbonates*, l'addition de l'ammoniaque est inutile quand on sait positivement qu'il n'y a que des carbonates simples. Après que le précipité s'est déposé, on le réunit sur un filtre, en le garantissant du contact de l'air quand on a ajouté de l'ammoniaque. Le lavage du précipité de carbonate calcique offre cette circonstance désagréable qu'on ne peut jamais savoir au juste quand il est complet, parce que le sel n'est point absolument insoluble dans l'eau. Le mieux est donc de le laver jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne produise plus de chlorure argentique dans une dissolution de nitrate argentique à laquelle on a ajouté un peu d'acide nitrique libre. On traite ensuite le carbonate calcique comme il a été dit p. 230, quand on doit déterminer son poids, d'après lequel peut être calculé celui de l'acide carbonique.

Si la dissolution dans laquelle on doit déterminer l'acide carbonique contient de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique ou d'autres acides qui forment avec la chaux des combinaisons peu solubles ou insolubles, ces combinaisons se précipitent en même temps que le carbonate calcique. Si, avec l'acide carbonique, la liqueur ne contient que de l'acide sulfurique, on fait bien d'employer une dissolution, non de chlorure calcique, mais de chlorure barytique, pour opérer la précipitation. A la vérité le carbonate barytique n'est pas non plus insoluble dans l'eau; mais il suffit aussi de le laver jusqu'à ce qu'on ne puisse plus découvrir de chlore dans la liqueur filtrée. Après avoir pesé le précipité, on le traite par l'acide hydrochlorique étendu, qui n'attaque pas le sulfate barytique, dont on détermine le poids: la quantité du carbonate barytique se connaît d'après la perte.

XLVII. BORE.

Détermination de l'acide borique. — La détermination quantitative de l'acide borique est accompagnée de nombreuses difficultés. Lorsque cet acide existe dans une dissolution qui ne contient aucun autre acide, ou dans laquelle il n'est accompagné que d'acide nitrique, on peut le déterminer d'après la même méthode que celle qui sert pour les acides arsénique et phosphorique, c'est-à-dire qu'on ajoute à la liqueur une quantité exactement pesée d'oxide plombique pur et rougi depuis peu, qu'on l'évapore jusqu'à siccité, et qu'on fait rougir le résidu dans une petite capsule de platine tarée. On trouve ensuite la quantité de l'acide borique en déduisant le poids de l'oxide plombique qu'on a ajouté de celui de la masse calcinée.

On ne réussit pas à déterminer la quantité de l'acide borique en évaporant la dissolution jusqu'à siccité, il s'en volatilise alors une partie, avec les vapeurs de l'eau ou de l'alcool, si l'acide était dissous dans ce dernier menstrue.

Il n'y a pas de méthodes pour déterminer immédiatement la quantité de l'acide borique dans des dissolutions en le précipitant sous la forme d'une combinaison insoluble, d'après la quantité de laquelle on calcule la sienne. Nulle base ne forme avec lui de combinaison qui soit parfaitement insoluble dans l'eau. Aussi, pour déterminer avec autant d'exactitude que possible la quantité de cet acide dans des borates, faut-il qu'on détermine combien un poids quelconque de ces derniers contient de base ou de substances combinées avec lui, après quoi on trouve sa quantité par la perte.

Manière de séparer l'acide borique des oxides métalliques. — Pour séparer l'acide borique d'oxides métalliques qui sont complètement précipitables d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique, ou d'une dissolution, soit neutre, soit alcaline, par le sulfhydrate ammonique, on s'y prend de même que quand il s'agit d'isoler ces oxides de l'acide phosphorique. Les

méthodes à suivre en pareil cas ont été décrites (p. 380 et 381).

Manière de séparer l'acide borique de l'oxide plombique, de la chaux, de la strontiane et de la baryte. — On sépare l'acide borique de la baryte par l'acide sulfurique. Peut-être pourrait-on le séparer de la strontiane, de la chaux et de l'oxide plombique par la même méthode que on emploie pour dégager ces bases de l'acide arsenique et de l'acide phosphorique (p. 330 et 352).

Manière de séparer l'acide borique des bases fixes. — Il existe une méthode pour séparer l'acide borique de toutes les bases fixes, quand ses combinaisons sont décomposables par l'acide sulfurique concentré, ce qui est le cas du plus grand nombre. D'après cette méthode, dont la connaissance est due à *Arfvedson* (*Vetenskaps Academiens Handlingar*, 1823, pag. 93), on procède de la manière suivante : On pèse une certaine quantité de la combinaison réduite en poudre fine, on la mêle, dans un creuset ou une capsule de platine, avec trois ou quatre fois son poids de spath fluor également pulvérisé, mais qui doit être de la plus grande pureté, et surtout exempt d'acide silicique. On verse sur le mélange assez d'acide sulfurique concentré pour qu'en remuant le tout avec une spatule de platine, on obtienne une bouillie épaisse. Puis on le fait chauffer et rougir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides. L'acide borique se convertit par là en gaz fluoride borique, et se dégage complètement, comme aussi l'acide sulfurique qui a été mis en excès, se volatilise lorsque, sur la fin, on chauffe le creuset jusqu'au rouge. Toutes les bases de la combinaison restent unies avec de l'acide sulfurique, et mêlées avec la totalité du sulfate calcique provenant de la décomposition du spath fluor. On trouve alors la quantité de chacune d'entre elles, d'après les méthodes qui ont été indiquées précédemment. Lorsqu'on les a déterminées d'une manière précise, la quantité de l'acide borique se déduit de la perte. Si les bases forment avec l'acide sulfurique des combinaisons qui soient assez solubles dans l'eau, on lave ordinairement la masse rougie jusqu'à ce qu'on croie que la portion de sulfate calcique qui reste sans se dissoudre est débarrassée de tous les sulfates plus solubles. Prenant alors la liqueur filtrée, on commence par y verser de l'oxalate ammonique, pour précipiter la chaux du sulfate calcique qui a été dissous, après quoi, on détermine quantitativement les bases.

On voit que tous les borates qui ne contiennent pas d'eau et qui sont décomposables par l'acide sulfurique, peuvent être analysés de cette manière. On peut aussi traiter par la même méthode ceux qui contiennent de la chaux, pourvu qu'on pèse avec une exactitude rigoureuse la quantité de spath fluor par qu'on y ajoute ; dans ce cas, on déduit de la chaux qu'on obtient toute celle qui existe dans le spath fluor dont on s'est servi.

Dans ces cas, et en général, il y aurait un grand avantage à se servir de fluorure barytique pour opérer la décomposition, si le fluorure calcique n'était pas moins dispendieux et d'un emploi beaucoup plus commode. Cependant, ce qu'il y a de mieux, en pareille circonstance, c'est l'acide hydrofluorique pur et préparé dans une cornue de platine, auquel *Berzélius* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. 11, S. 129) a eu recours aussi pour décomposer les borates. Le borate qu'on veut analyser est décomposé, dans un creuset de platine taré, avec un mélange d'acide hydrofluorique et d'acide sulfurique ; on chauffe le tout, on l'évapore jusqu'à siccité, et on fait rougir le résidu sec : les bases qui étaient contenues dans le borate, restent combinées avec l'acide sulfurique.

Manière de séparer l'acide borique de l'acide silicique. — Lorsqu'une combinaison, outre de l'acide borique, contient encore de l'acide silicique, et qu'elle est susceptible de se laisser décomposer par les acides, on ne peut, en se servant des dernières méthodes dont j'ai donné la description, qu'arriver à une détermination collective des deux acides. Il faut alors consacrer une nouvelle quantité de la combinaison à celle de l'acide silicique. Pour cela faire, on décompose la combinaison au moyen de l'acide hydrochlorique, qui laisse sans le dissoudre l'acide silicique dont on détermine le poids. Il vaut mieux cependant évaporer jusqu'à siccité la combinaison décomposée par l'acide hydrochlorique, humecter la masse sèche avec de l'acide hydrochlorique, et ne déterminer l'acide silicique qu'après avoir traité par l'eau cette masse humectée.

Lorsqu'une combinaison dans laquelle il y a de l'acide borique et de l'acide silicique, contient en outre de l'eau, ce qui est le cas des minéraux connus sous le nom de datolite et de botryolite, on en consacre une troisième quantité à la détermination de la quantité de cette eau. Il ne faut pour cela que faire rougir la combinaison dans un creuset de platine : la quantité de l'eau est indiquée par la perte en poids qu'elle éprouve.

Cependant la détermination quantitative de l'acide borique présente de très-grandes difficultés quand cet acide est engagé dans des combinaisons silicifères qui ne se laissent point décomposer par les acides. Elle devient plus difficile encore lorsque, ce qui est le cas le plus ordinaire, l'acide borique n'existe qu'en petites quantités. Les tourmalines et l'axinite nous l'offrent dans cet état. En analysant de pareilles combinaisons, on ne peut arriver qu'à des résultats qui se rapprochent de la vérité.

C.-G. Gmelin (*Poggendorff's* Annalen, Bd. IX, S. 173) s'est servi de la méthode suivante pour déterminer l'acide borique dans les tourmalines : Après avoir réduit la substance en

poudre fine par la lévigation, on la mêle avec du carbonate barytique, et on la fait rougir violemment, puis on traite la masse rougie par autant d'acide hydrochlorique qu'il en faut exactement pour la décomposer et l'on évapore la liqueur acide jusqu'à siccité au bain-marie. La quantité d'acide borique qui se volatilise ainsi est si peu considérable, d'après *C.-G. Gmélin*, qu'on peut la négliger. L'acide silicique est écarté du résidu sec à la manière ordinaire. On mêle la liqueur qu'on en a séparée par la filtration avec une dissolution de carbonate ammoniacal en excès, ce qui précipite la baryte, on filtre la liqueur, on l'évapore jusqu'à siccité, et on chauffe peu à peu le résidu jusqu'au rouge obscur faible. Il ne peut pas se perdre d'acide borique dans cette opération, parce qu'il est combiné avec de l'ammoniaque, et que, pendant la calcination, il ne se dégage pas de vapeurs acides contenant de l'eau, ce qui arrive quand on fait rougir le sulfate ammoniaque; c'est pourquoi aussi on doit enlever la baryte, non par de l'acide sulfurique, mais par du carbonate ammoniacal. Le résidu sec est alors pesé, on verse ensuite dessus de l'alcool et un peu d'acide hydrochlorique, et on met le feu à l'alcool. On répète cette opération jusqu'à ce que la flamme ne se colore plus le moins du monde en vert sur les bords. De cette manière l'acide borique se trouve expulsé en totalité; il était contenu dans la dissolution à l'état de borate ammoniaque, mais ce sel a été converti en acide borique libre par la calcination. Le résidu est de nouveau rougi et pesé: la perte indique à combien s'élevait la quantité de l'acide borique.

Une autre méthode, que *C.-G. Gmélin* propose pour déterminer l'acide borique dans ses combinaisons, consiste à faire rougir la poudre de ces dernières avec du carbonate sodique, à lessiver la masse rougie avec de l'eau, et à précipiter, par la digestion avec une dissolution de carbonate ammoniacal, les petites quantités d'alumine et d'acide silicique que l'eau a dissoutes. Ensuite on évapore la liqueur jusqu'à siccité, on verse de l'acide sulfurique sur la masse sèche, et on dissout l'acide borique par la digestion avec de l'alcool, puis on sature la dissolution avec de l'ammoniaque, on fait rougir le résidu, qui consiste en acide borique, et on en détermine le poids.

XLVIII. FLUOR.

Détermination du fluor. — La plus sûre manière, incontestablement, de déterminer le fluor dans ses combinaisons, consiste à prendre une certaine quantité d'une de ces dernières, à la peser, à verser dessus de l'acide sulfurique, et à chauffer jusqu'à ce qu'on ait dégagé tout le fluor, à l'état de gaz fluoride hydrique, et enfin volatilisé aussi l'excès qu'on a pu mettre d'acide sulfurique. Le métal qui était combiné avec le fluor, reste alors à l'état de sulfate.

Il est nécessaire de faire cette expérience dans un creuset de platine, et de n'y employer aucun vaisseau contenant de l'acide silicique. On calcule la quantité du métal d'après celle du sulfate, et la perte indique à combien se montait le fluor. Lorsque le fluor est combiné avec plus d'un métal, on décompose également la combinaison par l'acide sulfurique, mais alors il faut encore soumettre les sulfates qu'on obtient à une analyse particulière, afin de calculer d'après leur composition celle de la combinaison de fluor.

Quand un fluorure contient de l'eau de cristallisation, on peut, dans beaucoup de cas, déterminer la quantité de cette dernière d'après la perte qu'une quantité pesée de la combinaison éprouve par l'effet de la calcination. Cependant il est une multitude de circonstances où l'action réunie de l'air et de l'eau produit une décomposition partielle, une partie du fluor se dégageant avec l'eau, à l'état de fluoride hydrique.

Pour s'opposer à cet effet, et déterminer avec une grande précision la quantité de l'eau de cristallisation dans un fluorure, on mêle une partie de ce dernier avec environ six parties d'oxide plombique réduit en poudre très-fine et récemment rougi au feu; on introduit le mélange dans une petite cornue de verre, et on le couvre d'un peu d'oxide plombique, ensuite on fait rougir le tout: l'eau se dégage alors, sans être le moins du monde acide. On pèse d'abord la cornue à vide, on la pèse de nouveau après que le fluorure qu'on veut examiner y a été introduit, et on la fait rougir. Après le refroidissement, ce qu'elle a perdu en poids indique la quantité de l'eau. La calcination doit être exécutée dans une petite cornue, parce que le fluorure plombique se décompose aussi un peu quand on le fait rougir à l'air.

Berzélius s'est toujours servi de cette méthode pour déterminer la quantité de l'eau de cristallisation dans les fluorures.

Manière de séparer les fluorures de l'acide hydrofluorique. — Quand la combinaison dont on doit faire l'analyse, outre du fluor et un métal, contient encore de l'acide hydrofluorique, la quantité de ce dernier peut, dans un très grand nombre de circonstances, être déterminée d'après la perte qu'une quantité en poids de la substance éprouve lorsqu'on la fait rougir dans un creuset de platine. Toujours alors il reste du fluorure métallique. Cependant comme dans une multitude de cas, le fluorure métallique restant se décompose un peu par la calcination à l'air, *Berzélius*, pour déterminer la quantité de l'acide hydrofluorique, mêle presque toujours la combinaison avec six fois son poids d'oxide plombique réduit en poudre fine et récemment rougi au feu, puis il fait rougir le tout. Il se produit ainsi, par la combinaison de l'hydrogène du fluoride hydrique avec l'oxigène de l'oxide

plombique, de l'eau, qui n'est point acide. Pour déterminer la quantité de cette eau, on procède exactement de la même manière que quand il est question de déterminer l'eau de cristallisation dans des fluorures. Sa quantité fait seulement connaître combien il y a d'acide hydrofluorique dans le corps qu'on analyse. En décomposant ensuite une autre portion de la combinaison par l'acide sulfurique, on peut, d'après la quantité de sulfate qu'on obtient, trouver la quantité du fluor et du fluoride hydrique pris ensemble, puis déterminer aussi petite celle du fluor.

Lorsque la combinaison d'un fluorure métallique avec du fluoride hydrique contient en outre de l'eau de cristallisation, celle qu'on obtient en traitant ce corps par l'oxide plombique, se compose de l'eau de cristallisation et de l'eau produite par la combinaison de l'hydrogène du fluoride hydrique avec l'oxygène de l'oxide plombique. On décompose ensuite une autre portion de la combinaison par le moyen de l'acide sulfurique, et d'après la quantité de sulfate qu'on obtient on détermine celle du fluor, du fluoride hydrique et de l'eau de cristallisation, pris ensemble. Enfin on décompose par l'acide sulfurique la combinaison qui a été rougie avec de l'oxide plombique, et détermine la quantité du fluor, tant dans le fluorure métallique que dans le fluoride hydrique.

Il est plus difficile de déterminer la quantité du fluor dans une combinaison qui est dissoute dans de l'eau. Quand cette combinaison est tenue en dissolution à la faveur, non d'un acide étranger, mais seulement de l'acide hydrofluorique libre, et qu'elle est décomposable par l'ébullition avec du carbonate alcalin ou une dissolution de potasse pure, on pourrait saturer ensuite l'alcali en excès par un acide, et verser dans la liqueur une dissolution d'un sel calcique, afin de précipiter, à l'état de fluorure calcique, la totalité du fluor contenu dans le fluorure potassique qui s'est produit, on calculerait ensuite la quantité du fluor d'après le poids du fluorure calcique précipité. L'occasion doit se présenter rarement de déterminer le fluor dans de semblables fluorures tenus en dissolution; cependant, plus loin, je décrirai longuement les précautions qu'il faut observer dans ce cas.

Manière de séparer le fluor du bore. — La combinaison du fluor avec le bore et les combinaisons du fluoride borique avec les fluorures métalliques, sont très-difficiles à analyser quantitativement. Lorsqu'on les décompose de la même manière que les fluorures métalliques, par l'acide sulfurique, aidé de l'action de la chaleur, on peut, d'après la quantité de sulfate qu'on obtient, déterminer la quantité du fluoride borique et du fluor qui étaient combinés avec le métal de l'oxide produit pendant la réaction. Quand ces corps contiennent de l'eau de cristallisation, on en détermine la quantité au moyen de l'oxide plombique, de la même manière que s'il s'agissait d'un fluorure métallique. On ne réussit point à décomposer ces combinaisons en les traitant par une dissolution de carbonate ou d'hydrate potassique. Lorsqu'on les chauffe dans une cornue, il reste un fluorure métallique, tandis que du fluoride borique se dégage. A la vérité on pourrait déterminer la quantité du fluorure métallique, et calculer d'après cela la composition de la combinaison, mais il est souvent très-difficile de décomposer complétement ces composés, en les soumettant à la calcination de la manière que j'ai décrite.

Manière de séparer le fluor du silicium. — La combinaison du fluor avec le silicium, mais principalement les combinaisons que le fluoride silicique forme avec les fluorures métalliques, sont plus faciles à analyser. Lorsque, dans une dissolution aqueuse de fluoride silicique, on veut trouver la composition de la combinaison, voici comment on s'y prend d'après *Berzélius*, *Poggendorff's* Annalen, Bd 1, S. 137: A la liqueur acide on ajoute de la dissolution de carbonate sodique jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus d'effervescence, il se précipite par là un fluosilicure sodique peu soluble, que on réunit sur un filtre pesé, et qu'on lave. Ensuite on le dessèche dans un creuset de platine pesé, de manière à ne pas perdre la portion de sel dissous qui a pénétré le papier du filtre. On en détermine alors la quantité, d'après laquelle on calcule celle du silicium et du fluor. La dissolution, saturée de soude, est sursaturée avec du carbonate sodique, après quoi on y verse une dissolution de carbonate zincique dans de l'ammoniaque pure, puis on évapore la liqueur presque jusqu'à siccité. L'oxide zincique se combine avec l'acide silicique, et produit ainsi un silicate, qui, lorsqu'on traite le tout par de l'eau chaude, reste sans se dissoudre, et peut être lavé sans que l'eau en entraîne la moindre quantité. Après le lavage, on décompose le silicate zincique par le moyen de l'acide nitrique, et l'on évapore le tout jusqu'à siccité, afin de rendre l'acide silicique absolument insoluble; ensuite on traite la masse sèche par de l'eau rendue acide, qui dissout le nitrate zincique. L'acide silicique reste sans se dissoudre; on le recueille sur un filtre, on le lave, on le fait rougir, et on le pèse. D'après sa quantité, on calcule celle du silicium.

La liqueur alcaline qu'on a séparée du silicate zincique par la filtration, et qui contient encore du fluorure et du carbonate sodiques, est saturée avec de l'acide acétique, sans toutefois la neutraliser complétement, afin d'éviter une perte possible de fluoride hydrique pendant l'évaporation. Lorsque ensuite on l'a évaporée avec ménagement jusqu'à siccité, on verse un mélange d'alcool faible et d'acide acétique sur le résidu sec; par là, la petite quantité de carbonate sodique qui existait encore dans la masse sèche, parce qu'on n'avait pas saturé complétement la liqueur alcaline, se trouve convertie

en sulfate sodique. La totalité de ce dernier qui se dissout alors dans l'alcool, pendant que le fluorure sodique reste, on lave celui-ci avec de l'alcool, on le sèche, on le fait rougir, et on le pèse. D'après son poids, on calcule la quantité du fluor.

Toutes ces opérations terminées, on peut, d'après les résultats qu'on a obtenus, calculer les principes constituans de la dissolution aqueuse de fluoride silicique.

Veut-on déterminer quantitativement la composition de la combinaison gazeuse du fluor avec le silicium, il faut faire passer dans de l'eau le gaz, qui y abandonne de l'acide silicique. On peut continuer à faire affluer le courant de gaz jusqu'à ce que l'épaississement de la liqueur, produit par l'acide silicique mis en liberté, ne permette plus qu'il en soit absorbé davantage. Il est nécessaire ici que le tube conducteur ne touche point à l'eau, sans quoi il ne tarderait pas à s'obstruer. On favorise l'absorption du gaz en agitant fréquemment la liqueur. On peut aussi engager le tube conducteur dans du mercure sur lequel on a versé l'eau qui doit absorber le gaz. Lorsque cette liqueur est devenue épaisse comme de la bouillie, on l'étend d'eau, on réunit sur un filtre l'acide silicique qui a été mis en liberté, et on le lave jusqu'à ce que le liquide filtré ne rougisse plus le papier de tournesol. L'acide silicique restant qui, après le lavage complet, ne contient plus aucune trace de fluoride hydrique, est desséché, rougi et pesé. On traite ensuite comme il vient d'être dit, la liqueur qui en a été séparée par la filtration.

Manière de séparer les fluorures métalliques du fluoride silicique. — Les combinaisons que le fluoride silicique forme avec les fluorures métalliques peuvent être analysées de plusieurs manières différentes à l'état sec. Quand on les traite à chaud par l'acide sulfurique, et qu'on volatilise complètement l'excès qu'on a pu mettre de cet acide, tout le fluor et tout le silicium se dégagent à l'état de fluoride silicique, tandis que le métal du fluorure, converti en oxide, reste combiné avec de l'acide sulfurique. La plupart de ces combinaisons se décomposent rapidement lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique, et donnent aussi lieu à un dégagement de gaz fluoride silicique. Quelques-unes d'entre elles cependant, comme par exemple le fluosilicium calcique et le fluosilicium barytique, ne sont décomposées que par le concours de la chaleur. On détermine la quantité de sulfate qu'on obtient, et l'on calcule d'après cela celle du métal, d'où l'on déduit celle de l'eau de cristallisation, lorsqu'il en entre dans la composition de la substance.

On peut aussi déterminer les combinaisons sèches du fluoride silicique avec des fluorures métalliques, en les faisant rougir. Il se dégage alors du gaz fluoride silicique, tandis que le fluorure métallique reste. D'après la quantité de ce dernier, on peut calculer la composition de la combinaison, quand elle ne contient point d'eau de cristallisation. Cependant il faut une chaleur long-temps soutenue pour expulser la totalité du fluoride silicique. Quand on fait rougir la combinaison à l'air, le fluorure métallique qui reste contient de l'acide silicique libre, parce que la moindre trace d'humidité dans l'air sépare du fluoride hydrique de l'acide silicique, qui est ensuite dissous par le fluorure métallique fondu. Cet effet a lieu d'une manière plus prononcée lorsqu'on fait l'expérience dans un creuset de platine ouvert, et qu'on se sert d'une lampe à esprit-de-vin pour chauffer la combinaison, parce que la combustion de l'alcool donne naissance à de l'eau. C'est pourquoi, dans ses expériences, lorsque le fluorure métallique restant devait être pesé, pour calculer d'après sa quantité la composition de la combinaison, *Berzélius* (*Poggendorff's Annalen*, Bd. I, S. 100) introduisait trois creusets de platine couverts l'un dans l'autre, et les plaçait entre des charbons, de telle sorte que la substance qu'il analysait occupât le plus intérieur de ces creusets. Le côté interne du creuset extérieur se trouvait alors couvert d'une couche épaisse d'acide silicique.

Quand les combinaisons du fluoride silicique avec des fluorures métalliques contiennent de l'eau de cristallisation, on détermine la quantité de cette dernière par le moyen de l'oxide plombique. On prend une certaine quantité de la combinaison, on la pèse, on la mêle très-exactement avec six fois son poids d'oxide plombique réduit en poudre fine et récemment rougi au feu, on introduit le tout dans un petit appareil distillatoire en verre, et on le couvre encore d'une couche d'oxide plombique. Ensuite on chauffe le mélange à une température qui n'a pas besoin de s'élever jusqu'au rouge; il entre en fusion, et de l'eau pure s'en dégage. Si l'on a pesé la petite cornue, la diminution de son poids indique la quantité de l'eau de cristallisation.

Lorsque des combinaisons du fluoride silicique avec des fluorures métalliques sont contenues dans des dissolutions, on détermine leur composition en les décomposant au moyen d'une dissolution de carbonate sodique. Il est bon de faire bouillir la liqueur avec le carbonate sodique mis en excès, ce qui décompose toutes ces combinaisons. Il se forme du fluorure sodique, avec dégagement d'acide carbonique, tandis que l'oxide métallique qui a été produit, et dont le métal était uni au fluor, se précipite combiné avec de l'acide silicique, quand il est insoluble dans la dissolution de carbonate sodique. Lors même que l'oxide est soluble dans l'ammoniaque, ce n'est pas de l'acide silicique seul, mais un silicate métallique, qui se précipite après l'addition de cet alcali. Quand, au contraire, le fluor est combiné avec un métal alcalisable, par exemple avec du sodium,

on sursature la liqueur avec un peu de carbonate sodique, puis on y ajoute une dissolution d'oxide zincique dans de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité : sur la fin on y verse encore un léger excès de cette dissolution. Ensuite on évapore le tout jusqu'à ce que la totalité de l'ammoniaque soit volatilisée. On lave le précipité de silicate zincique avec de l'eau, et on le décompose par l'acide nitrique. Quand la décomposition est accomplie, on évapore le tout jusqu'à siccité, puis le résidu est humecté avec de l'acide nitrique, après quoi on verse de l'eau dessus, l'acide silicique reste sans se dissoudre, on le réunit sur un filtre, on le sèche, on le fait rougir et on le pèse.

La liqueur alcaline séparée du silicate zincique par la filtration, est légèrement évaporée, ce qui y fait naître des cristaux de fluorure sodique. Le reste de cette liqueur est sursaturé avec de l'acide acétique, et on y ajoute de l'alcool, on lave avec de l'alcool le fluorure sodique qui se sépare, on le sèche, on le fait rougir et on le pèse. D'après sa quantité on calcule celle du fluor. La quantité du métal alcalinable doit alors être calculée d'après celle qu'on obtient d'acide silicique et de fluorure sodique, la soude qu'on a ajoutée ne permettant pas de le faire d'une manière directe. Cependant on peut évaporer une autre portion de la dissolution, et décomposer le fluosilicure métallique qu'on obtient de cette manière par l'acide sulfurique ; la quantité de sulfate qui se produit sert alors à calculer celle du métal.

Si, au lieu de fluorure sodique, c'est du fluorure potassique que contient la dissolution, on effectue la décomposition à l'aide d'une dissolution de carbonate potassique, et du reste on procède absolument de la même manière.

Si la dissolution contient une combinaison du fluoride silicique avec un fluorure métallique dont l'oxide soit une terre ou un oxide métallique, après la décomposition par le carbonate sodique, on détermine d'abord la quantité de fluorure sodique qui s'est produit, en suivant la marche dont je viens de tracer la description, puis on décompose le silicate par un acide, et l'on détermine la quantité de l'acide silicique et de l'oxide.

Manière de séparer les fluorures métalliques des silicates. — Lorsqu'on veut analyser quantitativement des combinaisons d'un fluorure métallique avec un ou plusieurs silicates, composés qui se rencontrent dans la nature, on les décompose par le moyen du carbonate sodique. Si la combinaison est indécomposable par l'acide hydrochlorique à froid, on en prend, d'après *Berzélius*, *Schweigger's* Jahrbuch der Chemie, Bd. XVI, S. 436, une certaine quantité, qu'on pèse, après l'avoir réduite en poudre fine par la lévigation et l'avoir séchée, on la mêle avec quatre fois son poids de carbonate sodique, dans un creuset de platine, et l'on expose le tout pendant long-temps à une pleine chaleur rouge. Après le refroidissement, on retire la masse du creuset, et on la ramollit avec de l'eau ; puis on sépare par la filtration ce qui a refusé de se dissoudre, et on le lave avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci n'exerce plus de réaction alcaline sur le papier de tournesol. Il est souvent impossible de laver ce résidu d'une manière assez complète pour que quelques gouttes de l'eau de lavage ne laissent absolument rien quand on les évapore sur une feuille de platine. On ajoute du carbonate ammoniacal à la liqueur filtrée, qui, indépendamment du fluorure sodique et du carbonate sodique mis en excès, contient encore des traces d'acide silicique et souvent même d'alumine ; de là résulte un faible précipité, dont la quantité augmente ordinairement encore un peu lorsqu'on réduit la liqueur à un moindre volume par l'évaporation. Le précipité est réuni sur le plus petit filtre possible et lavé. Ensuite on le traite, lui et le résidu insoluble dans l'eau qu'on a précédemment obtenu, par l'acide hydrochlorique, qui le décompose avec facilité et d'une manière complète. Quand on s'est servi d'un acide concentré, l'acide silicique se sépare ordinairement sous la forme de gelée. On évapore alors le tout jusqu'à parfaite siccité ; après le refroidissement, la masse sèche est humectée uniformément avec de l'acide hydrochlorique, et au bout de quelque temps on y ajoute de l'eau. L'acide silicique reste sans se dissoudre ; on le réunit sur un filtre, et on en détermine le poids. La liqueur qui en a été séparée par la filtration contient, dissoutes dans l'acide hydrochlorique, toutes les bases qui existaient dans la substance soumise à l'analyse ; on les détermine d'après les méthodes dont j'ai donné la description précédemment.

La quantité du fluorure sodique dans la liqueur alcaline, qui, en outre, contient encore du carbonate sodique, pourrait être déterminée d'après la méthode que j'ai décrite plus haut, et qui consiste à saturer la liqueur avec de l'acide acétique, après quoi on sépare l'acétate sodique du fluorure sodique par le moyen de l'alcool. Cependant lorsque la quantité du fluorure métallique est considérable dans la combinaison qu'on examine, on emploie de préférence une autre méthode ; on évapore la liqueur alcaline jusqu'à ce qu'elle soit réduite à un assez petit volume, et on la sursature avec ménagement par le moyen de l'acide hydrochlorique. Cette opération ne doit être faite que dans une capsule d'argent, ou, ce qui vaut mieux encore, dans une capsule de platine ; il ne faut non plus employer qu'une baguette en argent ou en platine pour remuer le mélange. On couvre le vase d'une feuille de papier gris, et on laisse la liqueur tranquille pendant vingt-quatre heures, sans la chauffer : de cette manière l'acide carbonique se dissipe complètement. Pour acquérir pleine et entière certitude à cet égard, on peut mettre la capsule, avec la liqueur gelée,

sur un poêle extrêmement peu échauffé, en ayant soin que la température ne s'élève pas à plus de 30 degrés. Ce laps de temps écoulé, on sursature légèrement la liqueur, dans la capsule, avec de l'ammoniaque pure, et on la verse dans une bouteille susceptible de recevoir un bouchon de liége qui la ferme hermétiquement. On y ajoute ensuite une dissolution de chlorure calcique, et on bouche la bouteille. Il se dépose du fluorure calcique. Pour éviter que ce sel contienne du carbonate calcique, il faut non seulement que la liqueur ait été préalablement débarrassée de tout l'acide carbonique, mais encore qu'après l'addition du chlorure calcique, on ait soin d'éviter l'accès de l'air atmosphérique. Lorsque le fluorure calcique s'est complètement réuni au fond de la bouteille, on décante la liqueur claire qui le surnage, et on la remplace par de l'eau récemment purgée d'air par l'ébullition, puis on rebouche la bouteille. On laisse au fluorure calcique le temps nécessaire pour se déposer de nouveau, et on le réunit sur un filtre, ensuite on le lave, on le sèche, on le fait rougir et on le pèse. D'après la quantité qu'on en obtient, on calcule celle du fluor contenu dans la combinaison.

Il est toujours nécessaire de s'assurer si le fluorure calcique rougi au feu est pur. Il faut l'humecter avec un peu d'eau, dans un creuset de platine, et ajouter ensuite de l'acide hydrochlorique ou de l'acide acétique, afin de voir si une effervescence ne décèlera pas la présence du carbonate calcique. Lorsqu'on en remarque une forte, il faut verser de l'alcool sur le fluorure calcique traité par l'acide acétique, ensuite on le lave encore avec de l'alcool, on le sèche, on le fait rougir et on le pèse. C'est de cette manière seulement qu'on apprend à connaître la quantité exacte du fluor dans la combinaison.

Le précipité de fluorure calcique peut quelquefois contenir une petite quantité d'acide silicique. Une preuve de l'absence de cet acide, c'est que le sel, après avoir été rougi au feu, ne dégage pas la moindre chaleur quand on l'humecte avec de l'acide hydrofluorique pur, pour peu qu'il contienne la moindre trace d'acide silicique, de la chaleur se produit lorsqu'on le traite ainsi. Quand on veut soumettre du spath fluor naturel à cette épreuve, afin de s'assurer s'il contient ou non de l'acide silicique, on doit préalablement le réduire en poudre.

En précipitant le fluorure calcique d'une liqueur ammoniacale, par le moyen d'une dissolution de chlorure calcique, on obtient quelquefois ce sel sous la forme d'une gelée, qu'on ne peut parvenir à laver, parce qu'elle obstrue les pores du papier. Cette gelée est tellement translucide que, dans les premiers moments, on croit n'avoir obtenu qu'un précipité fort insignifiant; elle a, même quand on la regarde à contre-jour, une teinte opaline avec une légère nuance de rougeâtre. Ce cas arrive lorsqu'avant l'addition du chlorure calcique la liqueur ne contenait qu'un très-léger excès d'ammoniaque. Une plus grande quantité d'ammoniaque versée dans cette liqueur en sépare complètement le fluorure calcique.

Lorsque la combinaison qu'on analyse contient une très-grande quantité de chaux, ou plutôt quand le fluor y est combiné avec du calcium, on n'obtient pas la totalité du fluor en fondant cette substance avec du carbonate sodique. Il semble que le carbonate sodique ne puisse pas déterminer une décomposition complète du fluorure calcique.

Cependant on ne peut recourir à la méthode qui vient d'être décrite que pour décomposer des combinaisons qui ne contiennent pas une trop grande quantité d'acide silicique. Le carbonate sodique enlève encore complètement l'acide silicique à celles qui, avec des fluorures métalliques, contiennent des silicates tribasiques ou même sesquibasiques, parce que ces derniers sels ne sont pas solubles dans une dissolution de carbonate sodique. Mais quand le silicate est neutre, c'est-à-dire que l'acide silicique y contient trois fois autant d'oxigène que la base à laquelle il est uni, le carbonate alcalin dissout une partie de cet acide, et, lorsqu'on traite la masse rougie par l'eau, celle-ci, indépendamment du fluorure et du carbonate sodiques, dissout encore du silicate sodique, tandis que les bases restent non dissoutes, combinées avec la plus grande partie de l'acide silicique. Pour séparer l'acide silicique du silicate sodique dissous dans la liqueur, on peut ajouter à celle-ci une dissolution de carbonate zincique dans de l'ammoniaque, ce qui le précipite à l'état de silicate zincique. La détermination des bases est plus difficile dans ce cas, parce qu'on est encore obligé d'en séparer l'oxide zincique qui a été ajouté. Cependant on peut décomposer à part les silicates qui sont restés sans se dissoudre quand on a traité la masse rougie par l'eau, et décomposer également à part, le silicate zincique par l'acide nitrique, afin de déterminer l'acide silicique qu'il contient : en procédant ainsi, l'analyse devient plus simple.

Parmi les minéraux qui contiennent à la fois des silicates et des fluorures métalliques, et que l'acide hydrochlorique ne peut pas décomposer, la topaze est celui dans lequel il y a le plus de fluorure métallique. On en trouve des quantités moins considérables dans le chondrodite, les variétés de mica, celles d'amphibole, et quelques variétés de scapolite.

Lorsqu'une combinaison de silicates et de fluorures métalliques est très-facile à décomposer par l'acide hydrochlorique, on doit en opérer la décomposition par cet acide à froid. Il importe alors d'éviter soigneusement toute chaleur extérieure, dont l'application pourrait faire volatiliser du fluoride silicique. Quand, après la décomposition par l'acide hydrochlorique, on évapore la liqueur jusqu'à siccité, on

n'obtient ordinairement aucune trace de fluor à l'analyse, parce que la totalité de ce corps s'est échappée sous la forme de gaz fluoride silicique. C'est pour cette raison que très souvent, dans des analyses de minéraux, par exemple, dans celle de l'apophyllite, une petite quantité de fluorure a été complétement inaperçue.

Quand la quantité des fluorures métalliques n'est pas très considérable dans la combinaison qu'on analyse, ce qui arrive toujours pour celles de ce genre qui se rencontrent dans la nature, on décompose ces substances par l'acide hydrochlorique, à froid, dans un vase de platine, et on sépare d'abord l'acide silicique. S'il n'y a ni alumine ni oxide ferrique, dans la combinaison, si elle ne contient en général aucune substance qui soit précipitable par l'ammoniaque, et s'il ne s'y trouve que de la chaux, l'ammoniaque versée dans la liqueur en précipite une combinaison de fluorure et de silicate calcique. Cette combinaison est lavée, séchée, rougie et pesée. Elle contient un atome de silicate sesquicalcique avec deux atomes de fluorure calcique. *Berzélius* l'a obtenue de la manière qui vient d'être décrite en analysant l'apophyllite. D'autres chimistes l'avaient prise auparavant pour de l'alumine.

Lorsqu'au contraire la combinaison contient d'autres substances qui sont précipitées par l'ammoniaque, il faut, après avoir séparé l'acide silicique par la filtration, sursaturer la liqueur filtrée au moyen d'une dissolution de carbonate sodique, avec laquelle on la fait digérer ou bouillir; de cette manière, du fluorure et du carbonate sodiques se dissolvent, tandis que les autres principes constituans de la combinaison restent ordinairement. On détermine ensuite la quantité du fluor, en suivant la marche qui a été tracée plus haut.

Manière de séparer les fluorures des phosphates. — Les fluorures que l'on rencontre dans la nature s'y présentent très souvent combinés avec des phosphates. L'acide phosphorique accompagne si fréquemment les combinaisons du fluor, que quand on a découvert la présence de ce dernier dans un minéral, on ne doit jamais négliger d'aller à la recherche de l'acide phosphorique, ou lorsqu'on a trouvé de l'acide phosphorique, d'examiner s'il n'y a pas en même temps du fluor. *Berzelius* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. I, S. 27) a rencontré de petites quantités d'acide phosphorique dans des fluorures naturels qui avaient été regardés comme très purs. Ainsi, par exemple, il en a trouvé dans le spath fluor le plus pur. De même il y a des phosphates qui contiennent de très-petites quantités de fluorures métalliques: tels sont la wawellite et les os.

Les méthodes auxquelles on a recours pour séparer l'acide phosphorique des fluorures métalliques, doivent varier suivant la nature des autres principes constituans de la combinaison. Lorsque cette dernière est décomposable par les acides, qu'elle contient très-peu de fluor et d'acide phosphorique, et qu'il s'y trouve une quantité prépondérante de silicates, on la fait rougir avec du carbonate sodique; la masse rougie est ensuite traitée par l'eau, ainsi qu'il a été dit précédemment. La liqueur alcaline séparée par la filtration du résidu insoluble, contient alors du fluorure, du phosphate et du carbonate sodiques. La marche à suivre pour l'analyser est la même que celle qui a été tracée p. 393. On met cette liqueur dans une bouteille susceptible d'être hermétiquement bouchée, et on y ajoute une dissolution de chlorure calcique, qui détermine un précipité consistant en un mélange de phosphate et de fluorure calciques; on lave ce précipité, on le sèche, on le fait rougir dans un creuset de platine et on le pèse.

Voici comment on s'y prend pour déterminer les quantités des deux combinaisons dans ce précipité. On verse de l'acide sulfurique concentré sur le mélange, dans le creuset de platine où il a été rougi et pesé. S'il ne se manifeste pas d'effervescence à froid, le mélange est exempt d'acide silicique et de carbonate calcique. On chauffe alors le creuset jusqu'à ce que tout le fluor se soit dégagé à l'état de gaz fluoride hydrique; on reconnaît qu'il n'en reste plus, lorsqu'une petite plaque de verre, qu'on pose de temps en temps sur le creuset, cesse d'être attaquée. On traite ensuite la masse acide restante avec une grande quantité d'eau, qui dissout l'acide sulfurique qu'on a mis en excès, le sulfate calcique produit aux dépens du fluorure calcique, et l'acide phosphorique. La dissolution est mise dans une bouteille susceptible d'être bouchée, et sursaturée légèrement avec de l'ammoniaque. Il se précipite par là du phosphate calcique. On laisse à ce précipité le temps nécessaire pour qu'il se réunisse, en ayant soin de boucher la bouteille, afin de bien interdire tout accès à l'air atmosphérique. On le recueille ensuite sur un filtre, et on en détermine le poids; puis on trouve la quantité de l'acide phosphorique qu'il contient, en suivant la marche qui a été prescrite précédemment, p. 383.

Prenant alors la liqueur qui a été séparée du phosphate calcique par la filtration, on y verse une dissolution d'oxalate ammonique, au moyen de laquelle on précipite, à l'état d'oxalate calcique, la chaux qui, précédemment, était combinée, à celui de fluorure calcique, avec le phosphate calcique. On emploie les procédés qui ont été décrits p. 330, pour convertir cet oxalate en carbonate calcique, d'après lequel on calcule la quantité correspondante du fluorure calcique.

Il existe une autre méthode de déterminer, dans le précipité de fluorure et de phosphate calciques, la quantité de ces deux sels. On traite le précipité par de l'acide sulfurique concentré, afin de dégager l'acide hydrofluorique, et on agit pour cela comme il vient d'être dit tout à

l'heure. On verse ensuite sur la masse acide restant dans le creuset de platine de l'alcool, qui laisse, sans le dissoudre, le sulfate calcique auquel la réaction a donné naissance, mais dissout l'acide phosphorique et l'acide sulfurique qu'on a mis en excès. Le sulfate calcique est lavé avec de l'alcool, et on en détermine le poids. On ajoute de l'ammoniaque et de l'eau à la dissolution alcoolique, on la soumet à une très-douce chaleur, pour volatiliser l'alcool, puis on y verse davantage d'eau, et on y ajoute une dissolution de chlorure calcique, ce qui donne lieu à un précipité de phosphate calcique, tandis que du sulfate calcique reste dissous, si l'on a mis une suffisante quantité d'eau. Lorsqu'il y a encore un excès d'ammoniaque, la précipitation, au moyen du chlorure calcique, doit avoir lieu dans une bouteille susceptible d'être bouchée, afin que le phosphate calcique puisse bien se déposer à l'abri du contact de l'air. On détermine la quantité de ce phosphate, et, en suivant la marche qui a été tracée p. 343, on trouve combien il contient d'acide phosphorique. Une fois qu'on sait à combien s'élève, dans le précipité consistant en fluorure et en phosphate calciques, la quantité de l'acide phosphorique et celle de la chaux, qu'on calcule d'après le poids du sulfate calcique, il est facile de calculer les quantités relatives des deux sels qui constituent le précipité.

Lorsqu'un silicate qui contient de petites quantités de fluorures et de phosphates, est décomposable par l'acide hydrochlorique, il faut recourir à ce réactif pour le décomposer à froid dans un creuset de platine, on réunit sur un filtre l'acide silicique qui a été mis en liberté. Si la liqueur filtrée ne contient ni alumine ni oxide ferrique, s'il ne s'y trouve non plus aucune autre substance qui soit, comme ces dernières, précipitable par l'ammoniaque, si enfin il n'y existe que de la chaux, l'ammoniaque, outre du fluorure et du silicate calciques, en précipite aussi du phosphate calcique. On pèse le précipité, on le met dans un creuset de platine, et on l'y traite par l'acide sulfurique à chaud, ce qui dégage du gaz fluoride silicique. Vient-on ensuite à verser de l'eau sur la masse, ce liquide dissout non seulement l'acide sulfurique qu'on a mis en excès, mais encore le sulfate calcique qui s'est produit et l'acide phosphorique. On verse dans la dissolution de l'ammoniaque, qui en précipite du phosphate calcique. On réunit celui-ci sur un filtre, et l'on ajoute de l'oxalate ammonique à la liqueur filtrée, pour précipiter la chaux qu'elle tient en dissolution. Cette chaux existait à l'état de fluorure et de silicate calciques dans le précipité produit par l'ammoniaque, et s'y trouvait dans les proportions qui ont été indiquées précédemment, p. 395.

Cependant on n'analyse ainsi que les combinaisons qui contiennent très peu d'acide phosphorique et de fluor, et où ces deux corps n'existent en quelque sorte que comme parties constituantes non essentielles. Si la quantité de l'acide phosphorique est plus considérable, la plupart des bases ne peuvent pas être séparées de leurs dissolutions de manière à ce qu'elles ne retiennent plus du tout de cet acide. En pareil cas, on fait rougir la combinaison avec du carbonate sodique.

On doit suivre aussi la même marche dans l'analyse lorsque la combinaison ne contient point d'acide silicique. Cependant si l'alumine est au nombre des principes constituans de cette substance, ce qui arrive pour la wawellite, il faut la fondre avec du carbonate sodique et de l'acide silicique, ainsi qu'il a été dit p. 343. En traitant ensuite la masse rougie par l'eau, celle-ci dissout, outre du carbonate sodique, du fluorure et du phosphate sodiques, dans lesquels on peut déterminer les quantités du fluor et de l'acide phosphorique, à l'aide des méthodes qui viennent d'être exposées.

Manière de séparer les fluorures des sulfates. — Quelques fluorures, par exemple, le spath fluor, se rencontrent dans la nature accompagnés de sulfates. Si le sulfate est du spath pesant, il suffit de traiter la substance par l'acide hydrochlorique, dans un creuset de platine : le spath fluor se dissout, mais le spath pesant reste, quand on étend d'eau la liqueur, et on peut en déterminer la quantité. On peut ensuite mêler la dissolution hydrochlorique de spath fluor avec de l'acide sulfurique, et évaporer le tout jusqu'à siccité ; on obtient de cette manière du sulfate calcique, d'après le poids duquel on calcule la quantité du spath fluor.

Lorsque les sulfates se dissolvent dans l'acide hydrochlorique et dans l'eau, en même temps que les fluorures, on introduit la dissolution acide étendue dans un vaisseau de platine, on la mêle avec une dissolution de chlorure barytique, et on détermine ainsi la quantité de l'acide sulfurique. On trouve les bases en traitant une autre portion de la substance avec de l'acide sulfurique, et les convertissant toutes en sulfates.

XLIX. CHLORE.

Détermination du chlore dans des combinaisons qui sont solubles dans l'eau. — Pour déterminer quantitativement le chlore dans ses combinaisons avec des métaux et avec l'hydrogène, si la combinaison est soluble dans l'eau, on commence par la dissoudre, et on ajoute à la liqueur une dissolution de nitrate argentique, qui donne lieu à un précipité de chlorure argentique, d'après le poids duquel on calcule la quantité du chlore. Les précautions qu'on doit observer dans la détermination quantitative et surtout dans la fusion du chlorure argentique, ont déjà été indiquées précédemment, page 203.

Il est bon, et dans une foule de cas absolument nécessaire, d'acidifier légèrement la dissolution aqueuse de la combinaison de chlore, en y ajoutant un acide, avant de précipiter ce

dernier par une dissolution argentique. C'est ordinairement l'acide nitrique étendu qu'on emploie pour cela. L'usage de cet acide n'entraîne absolument aucun inconvénient, lorsqu'il n'est pas très-concentré, et que la dissolution de la combinaison de chlore est assez étendue.

Après qu'on a séparé le chlore, à l'état de chlorure argentique, en versant une dissolution argentique dans celle de la combinaison dont il fait partie, on détermine, dans la liqueur filtrée, la quantité des métaux qui étaient unis au chlore et qui se trouvent alors convertis en oxides métalliques. On suit pour cela les méthodes que j'ai précédemment décrites en détail. Cependant, avant de séparer les oxides métalliques, il est nécessaire, dans la plupart des cas, de débarrasser la dissolution de l'oxide argentique qui y a été mis en excès. On verse donc de l'acide hydrochlorique dans la liqueur filtrée, et on réunit sur un filtre le chlorure argentique auquel ce réactif donne naissance; puis on procède à la détermination des oxides métalliques contenus dans la liqueur.

Détermination du chlore dans ses combinaisons volatiles. — Quand il s'agit d'analyser des combinaisons de chlore très-volatiles, par exemple, celles de ce corps avec du phosphore, du soufre, du sélénium, du tellure, de l'arsenic, du chrome, du titane, de l'antimoine, de l'étain, etc., on les dissout également dans de l'eau. La plupart d'entre elles, même lorsqu'elles sont décomposées par l'eau, s'y dissolvent cependant de manière à produire une liqueur claire. Il n'y en a qu'un petit nombre qui ne soient pas dans ce cas. Ainsi les chlorures de soufre et un des chlorures de sélénium déposent du soufre et du sélénium quand on les traite par l'eau; traité de même, le chloride phosphoreux dépose ordinairement un peu de phosphore, et le chlorure tellurique laisse pour résidu, non-seulement de l'oxide tellurique, mais encore du tellure métallique.

Si les combinaisons volatiles de chlore se décomposent quand on les traite par l'eau, mais s'y dissolvent d'une manière complète, on procède à leur égard de la même manière absolument que s'il s'agissait de chlorures métalliques indécomposables par l'eau. Ordinairement on ajoute un peu d'acide nitrique à la liqueur, puis, pour déterminer le chlore, on y verse une dissolution de nitrate argentique, et après avoir détruit l'excès qui a pu être mis de ce dernier réactif, on détermine la substance qui était unie au chlore dans la combinaison soumise à l'analyse.

Il se présente néanmoins, tant lorsqu'on pèse les chlorures métalliques très-volatils, que quand on les mêle avec de l'eau, de grandes difficultés qu'il importe d'écarter, si on veut éviter de la perte. Comme les combinaisons volatiles de chlore répandent de fortes vapeurs à l'air, il faut les peser à l'abri du contact de l'air atmosphérique. C'est surtout à leur mélange avec de l'eau qu'on doit apporter la plus grande circonspection, car la plupart d'entre elles donnent alors lieu à un dégagement très-considérable de chaleur, qui peut aisément déterminer la volatilisation d'une grande partie de l'acide hydrochlorique produit par la réaction. Le mieux est donc de procéder comme il suit quand on pèse des chlorures volatils et en même temps liquides, et qu'on les mêle avec de l'eau. On prend un tube de verre assez mince, et l'on y souffle une petite boule, surmontée d'un long col qui se termine en une pointe longue et très-effilée. Après avoir pesé cette boule, on la chauffe autant que la minceur du verre le permet, et l'on en plonge le col dans le chlorure volatil, qui y monte peu à peu, à mesure qu'elle se refroidit. Ensuite on retire la boule, on en fait bien sécher la pointe, et l'on pèse de nouveau l'appareil, ce qui fait connaître la quantité de combinaison sur laquelle on va opérer. La pointe de la boule doit être assez fine pour que rien ne puisse s'en évaporer pendant la pesée. Cela fait, on met la boule dans une bouteille contenant de l'eau, qu'on puisse fermer hermétiquement avec un bouchon de verre, et on la secoue jusqu'à ce qu'elle se brise. Le chlorure peut alors se mêler avec l'eau, sans qu'il se perde rien ni de la combinaison elle-même, ni de l'acide hydrochlorique qui est produit, si on a soin que l'action du chlorure sur l'eau ne fasse sauter le bouchon de verre. Après le refroidissement complet, on vide la bouteille avec précaution, de manière à y laisser les débris de la boule de verre, et on la rince bien avec de l'eau.

Si le chlorure très-volatil n'est point liquide, mais solide, comme le chloride phosphoreux, on éprouve plus de difficulté à le peser. On l'introduit, du mieux qu'on peut, dans un petit flacon susceptible d'être bouché, et dont la tare a été faite, on le pèse avec le bouchon, puis on l'introduit, sans ce dernier, dans une bouteille plus grande, contenant de l'eau, que l'on bouche aussitôt.

La plupart de ces chlorures volatils éprouvent de la part de l'eau une décomposition dont le résultat est que l'hydrogène du liquide produit avec le chlore de l'acide hydrochlorique, tandis que son oxygène se porte sur le corps qui était uni au chlore, et le convertit, dans presque tous les cas, en un oxide qui se dissout dans l'eau ou dans l'acide hydrochlorique produit. Quand on sait combien l'oxide auquel la réaction a donné naissance contient d'oxygène, il est très-facile d'en déduire la composition du chlorure. Si l'on ne connaît pas cette quantité d'oxygène, il suffit de déterminer la quantité de l'acide hydrochlorique qui s'est formé, en le précipitant, à l'état de chlorure argentique, par le moyen d'une dissolution argentique. Non-seulement alors la perte indique la quantité du corps qui était combiné avec le chlore, et par suite la composition du chlorure, mais encore on peut d'après cela calculer aisément la quantité d'oxi-

gène contenue dans l'oxide qui a été produit par la décomposition de l'eau, quand elle n'est point connue.

La méthode analytique des chlorures solubles dans l'eau s'applique à la plupart d'entre eux, ainsi que la remarque en a déjà été faite. Cependant il s'en trouve quelques-uns à l'égard desquels on doit suivre une autre marche. Ceux-là vont être successivement passés en revue.

Parmi les chlorures solubles dans l'eau on en compte plusieurs dans l'analyse desquels il est absolument nécessaire d'écarter ou de déterminer quantitativement l'oxide ou l'oxacide qui a été produit par la réaction, avant qu'on puisse précipiter le chlore à l'état de chlorure argentique, en versant une dissolution argentique dans la liqueur. Ce cas est celui de plusieurs combinaisons de chlore avec des corps très-électronégatifs. Lorsque ceux-ci ont été convertis par l'eau en oxides ou en oxacides, il arrive souvent que l'addition d'un excès de dissolution argentique donne lieu à un précipité non-seulement de chlorure argentique, mais encore d'une combinaison d'oxide argentique avec l'oxide ou l'oxacide qui a été produit. Cette combinaison est quelquefois très-peu soluble dans l'acide nitrique libre qu'on ajoute à la liqueur, et, dans d'autres cas, au contraire, elle s'y dissout avec la plus grande facilité.

Manière de séparer le chlore du phosphore, du sélénium et de l'arsenic. — Lorsqu'on décompose par l'eau le chloride phosphoreux, le chloride phosphorique, le chloride sélénieux, le chlorure d'arsenic, le chloride arsénieux, etc., on n'a besoin que d'ajouter une suffisante quantité d'acide nitrique à la dissolution, après ou mieux avant l'addition de la dissolution argentique, pour que le précipité de chlorure argentique soit exempt de phosphate, de sélénite, d'arsénite ou d'arséniate argentique. Il suffit d'ajouter assez d'acide nitrique, même à la dissolution de chloride phosphoreux, pour empêcher que, lorsqu'on y verse ensuite une solution de nitrate argentique, l'argent soit réduit par l'acide phosphoreux. En mêlant le chloride sélénieux avec de l'eau, une partie du sélénium se sépare, tandis que l'autre est convertie en acide sélénieux. On laisse digérer long-temps le sélénium mis à nu, parce qu'il retient un peu de chlore avec force, puis on le réunit sur un filtre pesé, et on en détermine la quantité. La liqueur filtrée contient de l'acide hydrochlorique et de l'acide sélénieux. On en précipite l'acide hydrochlorique à l'aide d'une dissolution de nitrate argentique, et on y ajoute ensuite de l'acide hydrochlorique pour enlever l'excès qu'on a mis d'oxide argentique, puis on détermine l'acide sélénieux à l'aide d'une dissolution de sulfite ammonique, en suivant la marche qui a été tracée p. 331.

La détermination des acides du phosphore et de l'arsenic étant accompagnée de difficultés, on se borne ordinairement à déterminer la quantité de chlore dans les chlorures solubles de ces matières.

Manière de séparer le chlorure du soufre. — Quand on traite par l'eau les chlorures de soufre, une partie du soufre se sépare, et rend l'eau laiteuse, tandis que l'autre se convertit en acide hyposulfureux, qui, à son tour, se décompose en acide sulfureux et en soufre. Il s'écoule beaucoup de temps avant que la décomposition de l'acide hyposulfureux soit complète. Lorsqu'on veut, en versant une dissolution de nitrate argentique dans la liqueur séparée du soufre par la filtration, précipiter à l'état de chlorure argentique l'acide hydrochlorique qui s'y trouve, on obtient ordinairement un précipité brun, parce que, bien qu'on ait laissé l'eau agir pendant long-temps sur le chlorure de soufre, la liqueur contient encore de l'acide hyposulfureux non décomposé, dont la présence fait qu'en même temps que le chlorure argentique il se précipite aussi du sulfure d'argent. Il faut alors prendre ce mélange de chlorure argentique et de sulfure d'argent, et le faire digérer pendant long-temps avec de l'acide nitrique pur, de moyenne force, qui oxide le sulfure d'argent, sans attaquer le chlorure argentique. Cette méthode vaut mieux que celle qui consisterait à verser sur le mélange encore humide de l'ammoniaque, qui dissoudrait le chlorure argentique et laisserait le sulfure d'argent ; si on avait fait choix de cette dernière, on pourrait précipiter le chlorure argentique de la dissolution ammoniacale, en sursaturant celle-ci au moyen d'un acide. Dans une pareille analyse, la quantité du soufre ne peut être trouvée que par la perte.

La quantité du soufre peut être déterminée avec beaucoup plus de précision que celle du chlore, dans les chlorures de soufre. La meilleure méthode pour arriver à cette détermination, consiste, après avoir pesé le chlorure ainsi qu'il a été dit plus haut, à l'introduire dans un flacon contenant de l'acide nitrique fumant, et susceptible d'être parfaitement clos avec un bouchon de verre. Dès que la boule de verre est cassée, le chlorure de soufre se dissout dans l'acide, en peu de temps, avec beaucoup de facilité, et ordinairement sans laisser de soufre, à moins que celui-ci n'y soit en excès. Après avoir étendu la liqueur d'une quantité convenable d'eau, et avoir laissé le tout en digestion pendant quelque temps, on recueille sur un filtre le soufre qui a refusé de se dissoudre ; on prend la liqueur filtrée, et on y verse une dissolution de chlorure barytique, qui précipite l'acide sulfurique produit pendant le cours de l'opération ; d'après la quantité de sulfate barytique qu'on obtient, on calcule la quantité du soufre. Dans cette méthode, c'est par la perte qu'on trouve la quantité du chlore contenu dans le chlorure de soufre.

Manière de séparer le chlore du tellure. — Le chloride tellurique devient laiteux quand on y ajoute de l'eau, parce qu'il se sépare de l'oxide

tellurique, dont l'acide hydrochlorique produit par la réaction ne dissout pas la moindre parcelle. Cependant si l'on ajoute à l'eau une suffisante quantité d'acide sulfurique étendu, l'oxide tellurique reste dissous. On peut ensuite, en versant une dissolution de nitrate argentique dans la liqueur, précipiter, à l'état de chlorure argentique, l'acide hydrochlorique qui s'est formé, puis, après avoir filtré la liqueur, et avoir enlevé par l'acide hydrochlorique, l'excès qu'on avait mis d'oxide argentique, y déterminer l'oxide tellurique par le moyen du sulfite ammonique.

Le chlorure tellurique dépose, quand on le traite par l'eau, un mélange de couleur grise, qui est composé de tellure métallique et d'oxide tellurique. Si l'on ajoute à l'eau une suffisante quantité d'acide sulfurique étendu, il ne reste que du tellure métallique très-divisé et noir, qu'on réunit sur un filtre pesé. L'acide hydrochlorique peut être précipité de la liqueur filtrée, à l'état de chlorure argentique, par le moyen d'une dissolution de nitrate argentique, et, après avoir détruit l'excès d'oxide argentique, on détermine l'oxide tellurique dissous à l'aide du sulfite ammonique. On obtient alors autant de tellure qu'il s'en était séparé à l'état métallique, au commencement de l'expérience.

Manière de séparer le chlore du titane, de l'étain et de l'antimoine. — Il faut procéder d'une autre manière pour analyser les combinaisons du chlore avec le titane, l'étain et l'antimoine. Lorsqu'à une dissolution aqueuse de chlorure titanique ou de chlorure stannique, même après l'avoir acidifiée en y versant de l'acide nitrique, on ajoute une dissolution argentique, du stannate ou du titanate argentique, qui est peu soluble dans l'acide nitrique, se précipite en même temps que le chlorure argentique. C'est pourquoi il faut faire passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la dissolution du chlorure stannique, afin de précipiter l'oxide stannique à l'état de sulfure stannique. Mais comme le sulfure stannique n'est pas précipité rapidement par le gaz sulfide hydrique et ne l'est d'une manière complète que quand on met la liqueur en digestion, ce qui pourrait volatiliser des traces d'acide hydrochlorique, on doit opérer la précipitation et la digestion dans une bouteille qui soit susceptible d'être bouchée. Lorsqu'au bout d'un long espace de temps tout le sulfure stannique s'est déposé, on le recueille sur un filtre, et on le détermine quantitativement, ainsi qu'il a été dit p. 308. Cela fait, on détermine la quantité du chlore dans la liqueur filtrée. Mais comme la dissolution pourrait contenir encore des traces de sulfide hydrique, il faut commencer par les détruire, parce qu'autrement, en versant une solution de nitrate argentique, le chlorure argentique qui se précipiterait serait mêlé avec du sulfure d'argent. Aussi, après avoir séparé le sulfure stannique par la filtration, ajoute-t-on à la liqueur un peu de dissolution de sulfate cuivrique. Le sulfide hydrique se trouve détruit par là, et il se précipite du sulfure de cuivre. On débarrasse la liqueur de ce sulfure en la filtrant, et on y ajoute une dissolution de nitrate argentique. D'après la quantité de chlorure argentique qui se précipite, on détermine combien il existait de chlore dans le chlorure qu'on a analysé.

La dissolution de chlorure titanique dans l'eau est un peu laiteuse; cet effet tient à une petite quantité d'acide titanique que met à nu la chaleur dégagée pendant le mélange du chlorure avec l'eau. On précipite d'abord l'acide titanique par l'ammoniaque, dont il faut éviter de mettre un excès, puis on laisse le tout reposer dans un lieu médiocrement échauffé jusqu'à ce que l'odeur de l'ammoniaque ne se fasse plus sentir, et on réunit ensuite l'acide titanique sur un filtre. On acidifie la liqueur filtrée, en y versant un peu d'acide nitrique, et on précipite le chlore, à l'état de chlorure argentique, par le moyen d'une dissolution de nitrate argentique.

Si l'on avait à analyser du chloride antimonique, il faudrait ajouter à l'eau par laquelle on le décomposerait assez d'acide tartrique pour que la liqueur restât claire après la décomposition. On précipiterait ensuite l'acide antimonique, à l'état de sulfure d'antimoine, par le moyen d'un courant de gaz sulfide hydrique, et l'on traiterait ce sulfure comme il a été dit p. 311. On ajouterait un peu d'une dissolution de sulfate cuivrique à la liqueur filtrée, pour détruire les dernières traces de sulfide hydrique, et, après avoir séparé le sulfure de cuivre par la filtration, on précipiterait le chlore à l'aide du nitrate argentique.

On analyse de la même manière le chlorure antimonique, ou sa dissolution dans l'acide hydrochlorique (butyrum antimonii). Ici l'on a moins à craindre d'éprouver une perte pendant la décomposition par l'eau. C'est pourquoi la poudre et la dissolution dans l'eau peuvent être examinées à la manière ordinaire, et l'on n'est point obligé de s'astreindre à leur égard aux règles et précautions que j'ai fait connaître précédemment p. 307.

Détermination du chlore dans les combinaisons insolubles. — Quelques chlorures sont insolubles dans l'eau, la plupart de ceux-là se dissolvent néanmoins dans les acides. C'est ce qui arrive à plusieurs combinaisons de chlorures métalliques avec des oxides métalliques. Lorsqu'on a une combinaison de ce genre à examiner, on la dissout dans un acide, on étend d'eau la dissolution, et on y verse une dissolution argentique, afin de déterminer l'acide hydrochlorique par la précipitation de chlorure argentique, comme lorsqu'il s'agit des chlorures solubles dans l'eau. L'acide nitrique est le dissolvant auquel on a recours ordinairement. Quand il dissout la combinaison à froid, nul inconvénient ne résulte de son emploi. Cepen-

dant, lorsque la dissolution n'a lieu qu'avec le concours de la chaleur, il peut arriver qu'une partie du métal qui est combiné avec le chlore soit oxidée par l'acide nitrique, et qu'une certaine quantité de chlore se dégage. Cet effet n'a lieu pourtant que dans un très-petit nombre de cas, dans ceux surtout où le chlorure a été évaporé jusqu'à siccité avec un grand excès d'acide nitrique, moyen à l'aide duquel on parvient à transformer un très-grand nombre de chlorures métalliques en nitrates. Si l'on a dissous la combinaison, par la digestion à chaud avec de l'acide nitrique, non pas concentré, mais étendu, dans un flacon bouché à l'émeri, qu'on débouche ce flacon après le refroidissement complet, et qu'on étende d'eau la liqueur, on obtiendra, en versant une dissolution de nitrate argentique dans cette dernière, la totalité du chlore à l'état de chlorure argentique.

Quelques chlorures métalliques insolubles dans l'eau ne se dissolvent pas non plus dans les acides étendus. Tels sont, par exemple, le chlorure argentique et le chlorure mercureux. Quand on veut déterminer exactement la quantité de l'argent dans une petite quantité de chlorure argentique, il faut chauffer celui-ci dans une atmosphère de gaz hydrogène; il se produit par là de l'argent métallique, tandis que du gaz chloride hydrique se dégage. On emploie à cet effet un appareil semblable à celui qui est représenté Pl. II, fig. 3. Le chlorure argentique est introduit dans la boule *g*, et pesé avec elle. On dégage le gaz hydrogène à la manière ordinaire. Le chlorure métallique se convertit en argent, à une chaleur qui n'a pas besoin d'être très-élevée. Lorsqu'il ne s'échappe plus de gaz chloride hydrique, ce qu'on reconnaît à ce qu'il n'apparaît plus de vapeurs blanches quand on approche un tube de verre trempé dans l'ammoniaque de l'orifice du tube de verre de la boule *g*, on laisse refroidir le tout, et on pèse l'argent métallique.

On peut traiter de la même manière la plupart des chlorures métalliques dont les oxides se convertissent en métal quand on les chauffe dans une atmosphère de gaz hydrogène. Je ferai remarquer seulement qu'il faut une chaleur un peu plus forte pour réduire les chlorures métalliques que pour opérer la réduction des oxides. Cependant parmi les nombreux chlorures métalliques que l'on connaît, il n'y a guère que le chlorure plombique qu'on traite ainsi, lorsqu'à cause de son peu de solubilité on ne veut pas le dissoudre dans de l'eau. Cependant comme une température très-élevée peut volatiliser un peu de chlorure plombique, il faut employer le moins de chaleur possible, lorsqu'on réduit ce corps au moyen du gaz hydrogène.

On peut encore employer, pour décomposer le chlorure argentique, et y déterminer la quantité de l'argent, une autre méthode qui n'est cependant point aussi avantageuse. On le mêle, dans un petit creuset de porcelaine, avec le double de son poids de carbonate sodique, ou, ce qui vaut mieux, avec un poids double du sien d'un mélange de cinq parties de carbonate potassique et quatre parties de carbonate sodique. On chauffe le tout sur une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air. L'argent est déjà réduit complètement, avec dégagement de gaz carbonique, avant que l'alcali soit à l'état de fonte parfaite. Lorsqu'on n'aperçoit plus d'effervescence, on laisse refroidir le creuset, et on traite la masse par l'eau. L'argent reste très-divisé: on le recueille sur un filtre, on le lave, on le fait rougir, et on le pèse. Cette méthode est employée avec beaucoup d'avantage quand il n'y a point nécessité d'introduire le chlorure dans une boule de verre. Elle est surtout avantageuse lorsque, dans une analyse, le chlorure argentique qu'on a obtenu ayant été fondu et ensuite pesé dans un creuset de porcelaine, on veut déterminer s'il est parfaitement pur. On le mêle alors avec du carbonate alcalin, on fait rougir le tout, et d'après la quantité d'argent qu'on obtient, il est facile de voir si le chlorure argentique sur lequel on a opéré avait ou non une composition exacte.

Pour décomposer le chlorure mercureux, il suffit de le mettre en digestion avec une dissolution de potasse pure. La liqueur séparée de l'oxide mercureux par la filtration contient le chlore à l'état de chlorure potassique. On acidifie la dissolution en y ajoutant de l'acide nitrique, puis on y verse une dissolution de nitrate argentique, afin de précipiter le chlore à l'état de chlorure argentique. Il y aurait plusieurs manières d'arriver à la détermination du mercure contenu dans l'oxide mercureux qu'on a obtenu; cependant il vaut mieux prendre une nouvelle quantité de chlorure mercureux, la réduire en poudre, et la traiter par l'acide hydrochlorique et par une dissolution de chlorure stanneux, afin de déterminer la quantité du mercure métallique par le procédé qui a été décrit p. 201.

Décomposition des chlorures au moyen du gaz sulfide hydrique. — Plusieurs combinaisons insolubles dans l'eau et les acides du chlore avec des métaux que le gaz sulfide hydrique précipite complètement de leurs dissolutions à l'état de sulfures métalliques peuvent être analysées de la manière suivante. On en prend une certaine quantité, que l'on réduit en poudre fine, et qu'on pèse, on la mêle avec de l'eau, dans une bouteille susceptible d'être bouchée, et l'on fait passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers le mélange, jusqu'à ce qu'il cesse d'en absorber. Le métal se convertit par là en sulfure métallique, et le chlore en acide hydrochlorique, qui se dissout. On réunit le sulfure métallique sur un filtre, et on ajoute à la liqueur filtrée une dissolution de sulfate cuivrique, qui, en raison du sulfide hydrique dissous, précipite du sulfure de cuivre. Après avoir séparé ce sulfure

par la filtration, on précipite le chlore de la liqueur par le moyen d'une dissolution de nitrate argentique. On peut alors déterminer la composition de la substance d'après le sulfure métallique et le chlorure argentique qui ont été obtenus.

Il est nécessaire, dans cette opération, après avoir fait passer pendant quelque temps du gaz sulfide hydrique à travers le mélange, de remuer celui-ci afin que toutes les parties de la substance pulvérisée puissent entrer en contact avec le gaz. On reconnaît qu'il n'y a plus de sulfide hydrique absorbé quand, après avoir remué le mélange pendant long-temps, il continue cependant encore à exhaler l'odeur de ce composé.

Décomposition des chlorures au moyen du sulfhydrate ammonique ou du sulfure barytique. — Les chlorures insolubles dans l'eau admettent encore un autre mode d'analyse, applicable également à ceux dont les métaux ne peuvent être précipités complètement que de dissolutions neutres, à l'état de sulfures métalliques, par les sulfures solubles, cas dans lequel sont le manganèse, le fer, le zinc et le cobalt. On pèse une certaine quantité du chlorure qu'on veut analyser, et on verse dessus du sulfhydrate ammonique, ou une dissolution soit de sulfure barytique, soit de tout autre sulfure soluble. Le mieux est d'exécuter l'opération dans une bouteille susceptible d'être bouchée, parce qu'alors on peut mettre le tout en digestion à une très-douce chaleur. Après avoir séparé par la filtration le sulfure métallique qui s'est produit, on prend la liqueur filtrée, qui contient du chlorure ammonique ou du chlorure barytique, avec l'excès qu'on a pu mettre de sulfhydrate ammonique ou de sulfure barytique, on la décompose, en y versant avec circonspection de l'acide sulfurique étendu, et ensuite on y ajoute une dissolution de sulfate cuivrique, pour détruire tout le sulfide hydrique qui s'y trouve dissous. Après la filtration, on précipite du chlorure argentique à l'aide d'une dissolution de nitrate argentique, et, d'après le poids du précipité, on détermine la quantité de chlore qui existait dans la substance qu'on a soumise à l'analyse.

Décomposition des chlorures au moyen de l'acide sulfurique. — La plupart des chlorures métalliques non volatils peuvent être, à l'état sec, traités comme les fluorures par l'acide sulfurique concentré, qui dégage le chlore sous la forme de gaz chloride hydrique. Après quoi, on détermine, d'après la quantité de sulfate qu'on obtient, celle du métal qui était combiné avec le chlore. Un très-grand nombre de ces chlorures métalliques ne sont décomposés par l'acide sulfurique qu'avec l'assistance de la chaleur. D'autres lui résistent entièrement. Quelques-uns, enfin, éprouvent de sa part une décomposition telle, qu'il n'est pas possible de recourir à ce moyen pour déterminer quantitativement le métal combiné avec le chlore. Le chlorure mercurique n'est point décomposé par l'acide sulfurique, même à chaud. Avec le secours de la chaleur, cet acide convertit le chlorure mercureux en chlorure et sulfate mercuriques, au milieu d'un dégagement d'acide sulfureux. Le chlorure d'or, traité par l'acide sulfurique à chaud, laisse de l'or métallique, tandis qu'il se dégage du chlore et du gaz chloride hydrique. Le chlorure stanneux décompose l'acide sulfurique. Ceux des autres chlorures qui se rencontrent le plus souvent sont plus ou moins facilement convertis en sulfates par l'acide sulfurique, avec dégagement de gaz chloride hydrique. Le chlorure argentique est peut-être celui à l'égard duquel on obtient le plus difficilement cette transformation. Ce n'est qu'après avoir été traité à plusieurs reprises par l'acide sulfurique à chaud, qu'il se convertit enfin en sulfate argentique.

Manière de séparer les chlorures métalliques volatils de ceux qui ne le sont pas. — Plusieurs chlorures métalliques volatils forment avec les chlorures des métaux dont les oxides constituent des bases puissantes, des combinaisons doubles, dans lesquelles on ne parvient pas toujours à séparer par la chaleur les chlorures volatils de ceux qui ne le sont point. *De Bonsdorf* (Poggendorff's Annalen, Bd. XVII, S. 116) s'est servi de la méthode suivante pour analyser les sels doubles que le chlorure mercurique forme avec les chlorures métalliques. Son appareil était très-simple : il consistait en un petit matras, fabriqué avec un tube de verre d'un demi-pouce de diamètre ; ce matras, long de six pouces, avait une boule à l'une de ses extrémités, et une dilatation en forme de boule au-dessus ; son extrémité ouverte était un peu effilée, de manière que l'orifice eût environ trois lignes de diamètre.

L'analyse fut faite de la manière suivante, qui, bien que paraissant ne pouvoir conduire qu'à des résultats approximatifs, en donnait cependant de certains et exacts, quand l'opération était conduite avec soin. Après avoir introduit la combinaison dans l'appareil taré, et en avoir déterminé le poids, on garnissait l'orifice d'un bouchon de liége qui ne le fermait pas bien hermétiquement. On chauffait d'abord doucement la boule avec une lampe, pour chasser l'eau de cristallisation, qui se rassemblait à la partie supérieure du petit matras, dans le fond duquel la dilatation dont j'ai parlé l'empêchait de retomber. On enlevait cette eau avec du papier brouillard, ou bien on la volatilisait à l'aide d'une très-douce chaleur. Après son départ, il ne restait rien, ou tout au plus une couche à peine visible de chlorure mercurique à la partie inférieure du matras. Après avoir renfermé l'orifice avec un bouchon, on chauffait de nouveau la boule, pour expulser complètement l'eau qui restait encore, et qu'on chassait aussi de la partie supérieure. En pesant l'appareil refroidi,

on connaissait, par la perte, le poids de l'eau que contenait la combinaison. Le bouchon était alors remis en place comme auparavant, et, en chauffant plus fort, on sublimait le chlorure mercurique, dont la plus grande partie se rassemblait au-dessous de la dilatation. Une nouvelle pesée de l'appareil refroidi n'a jamais fait voir qu'il se fût perdu aucune parcelle du sublimé. En coupant le matras entre la boule et la portion du tube où se trouve ce dernier, on peut aisément séparer les deux chlorures métalliques, et les peser chacun à part. Cependant, comme le chlorure mercurique peut encore retenir un ou quelques milligrammes d'eau, on l'en dépouille en le desséchant sur de l'acide sulfurique concentré. Quand le chlorure restant peut supporter d'être rougi à l'air, on le calcine dans la boule coupée du matras, en le pesant avant et après, on s'assure qu'il contenait ou non encore une petite quantité de chlorure mercurique.

Manière de séparer le chlore du carbone. — Les combinaisons du chlore avec le carbone que l'eau ne peut dissoudre, sont soumises à un tout autre mode d'analyse que les chlorures dont il a été question jusqu'ici. On en prend une petite quantité qu'on pèse, et qu'on traite par l'oxide cuivrique, en suivant la marche qui sera tracée dans le cinquante-troisième chapitre, on détermine la quantité de l'acide carbonique qui se forme, elle sert à calculer celle du carbone, la quantité du chlore se connaît d'après la perte.

Les chlorures métalliques sont contenus en quantités souvent considérables, fréquemment aussi très-faibles, dans d'autres combinaisons que la nature nous offre, comme, par exemple, dans des fluorures, des arséniates, des phosphates, des carbonates et des silicates.

Séparation du chlore dans des combinaisons silicifères. — Lorsque des silicates contiennent des chlorures métalliques, et qu'ils sont susceptibles d'être décomposés par les acides, on les traite à froid par l'acide nitrique. Si la combinaison n'est décomposée par les acides qu'avec le secours de la chaleur, il faut la faire digérer avec ces réactifs dans une bouteille susceptible de recevoir un bouchon de verre. Ensuite on sépare par la filtration l'acide silicique qui a été mis en évidence, et on verse une dissolution de nitrate argentique dans la liqueur filtrée, pour en précipiter le chlore. Après avoir réuni le chlorure argentique sur un filtre, on précipite l'excédant d'oxide argentique par le moyen de l'acide hydrochlorique, puis on détermine la quantité des autres bases encore existantes, en suivant les méthodes qui ont été exposées précédemment. Parmi celles de ces combinaisons qui existent dans la nature, se rangent les minéraux appelés sodalite, eudialite et pyrosmalite.

Si les combinaisons silicifères qui contiennent des chlorures métalliques ne sont point décomposables par les acides, il faut les faire rougir avec du carbonate alcalin. On traite la masse rougie par l'eau, qui dissout du carbonate alcalin et du chlorure potassique ou sodique. On sursature ensuite la dissolution avec de l'acide nitrique, et on précipite le chlore par la dissolution de nitrate argentique.

Séparation du chlore dans des fluorures, des arséniates, des phosphates et des carbonates. — Pour analyser les fluorures, les arséniates, les phosphates et les carbonates qui contiennent des chlorures métalliques, on en pèse une certaine quantité, que l'on dissout à froid dans de l'acide nitrique, quand la chose est praticable, on étend d'eau la liqueur, et on y verse de la dissolution de nitrate argentique. Il est bon, pour déterminer le chlore dans toutes ces combinaisons, d'en prendre à part une certaine quantité, dont le poids soit connu. Les fluorures doivent être dissous dans un vaisseau de platine, où on les étend d'eau, et on précipite le chlorure argentique par la dissolution de nitrate argentique. Quand il n'y a qu'une quantité extrêmement faible de fluorure, la combinaison peut être décomposée aussi dans un vaisseau en verre. Si cette combinaison ne contient que très-peu de chlorure métallique, et qu'il s'y trouve en même temps beaucoup d'acide phosphorique, dont on ne saurait obtenir la détermination avec une grande exactitude, il n'est pas possible de déterminer immédiatement la quantité du fluor. C'est ce qui arrive entre autres pour plusieurs variétés d'apatite. On consacre alors deux portions pesées de la combinaison à déterminer le chlore et les bases qui sont combinées, tant à l'état d'oxides, avec l'acide phosphorique, qu'à celui de métal, avec le fluor et le chlore. Une autre portion de la combinaison est ensuite rougie avec un excès de carbonate sodique, et traitée par l'eau après la calcination, on obtient de cette manière une dissolution de phosphate et de fluorure sodiques, qu'on analyse comme il a été dit pag. 393.

Détermination du gaz chlore. — On éprouve des difficultés extrêmes à déterminer en volume le gaz chlore libre, parce qu'il est dissous tant par l'eau que par le mercure, et qu'on ne peut en conséquence l'emprisonner ni par l'un ni par l'autre de ces deux liquides. Le mieux, quand on veut déterminer quantitativement ce gaz à l'état de liberté, c'est de le faire passer, à mesure qu'il se dégage, dans de l'ammoniaque étendue d'eau. Une portion de l'ammoniaque se décompose, et il se produit du chlorure ammonique, tandis que du gaz nitrogène se dégage. Il faut veiller à ce que le chlore afflue avec toute la lenteur possible, afin que la décomposition soit complète, et que du chlore gazeux ne se mêle point avec le gaz nitrogène. La meilleure méthode consiste à verser l'ammoniaque dans une bouteille d'une assez grande capacité, et à fermer celle-ci avec un bouchon de liége que traverse le tube qui amène le gaz chlore. Le bouchon ne doit pas fermer hermétiquement,

afin que le gaz nitrogène puisse s'échapper. Il est nécessaire que l'ammoniaque soit en excès, pour qu'il ne se forme pas de chlorure nitreux. Lorsque le dégagement du chlore a cessé, on chasse par du gaz acide carbonique tout celui qui peut exister dans la bouteille de dégagement et dans le tube conducteur, afin qu'il se transforme aussi en chlorure ammonique. L'expérience peut être faite dans un appareil semblable à celui qui est représenté Pl. II, fig. 4, et qui sert à l'absorption du gaz sulfide hydrique par les dissolutions métalliques. Quand elle est terminée, on acidifie la dissolution ammoniacale en y ajoutant de l'acide nitrique, et on précipite le chlore, à l'état de chlorure argentique, par le moyen d'une dissolution de nitrate argentique.

Détermination des acides chlorique et oxichlorique dans leurs sels. — Quant à ce qui concerne les degrés d'oxidation du chlore et leurs combinaisons avec des bases, il est souvent très-difficile d'en faire l'analyse. Pour déterminer, dans les chlorates et dans les oxichlorates, la quantité de chlore que contient l'acide et celle du métal qui existe dans l'oxide, le mieux est de soumettre une quantité pesée du sel à une calcination prolongée : le chlorate se convertit en chlorure métallique, pendant que du gaz oxigène se dégage. Si le sel ne contient pas d'eau de cristallisation, on peut aisément calculer sa composition d'après la quantité de chlorure métallique qu'on obtient. On pourrait aussi déterminer celle de l'acide chlorique par le volume du gaz oxigène qui se dégage.

Détermination de l'acide chloreux dans les chlorites. — L'analyse des chlorites est plus importante sous le point de vue technologique. Il arrive surtout fréquemment qu'on est obligé d'analyser des dissolutions de chlorites sodique et potassique, mêlés avec du chlorure potassique et du chlorure sodique, mais plus particulièrement des dissolutions de chlorite calcique mêlé avec du chlorure et de l'hydrate calciques, combinaison vulgairement appelée chlorure de chaux, parce qu'on fait un grand emploi de ces substances comme moyens de blanchiment et de détruire les miasmes, et que par conséquent on a intérêt de savoir à combien s'élève la quantité de chlore qu'elles dégagent lorsqu'on les traite par des acides. Quant à ce qui concerne l'analyse du chlorure de chaux, ou plutôt la détermination du chlore qu'un poids quelconque de chlorure de chaux donne lorsqu'on le met en contact avec des acides, *Gay-Lussac* (Annales de Chimie et de Physique, T. XXVI, pag. 162) a fait connaître pour cela une méthode qui satisfait aux besoins des arts. Elle consiste à broyer une quantité pesée de chlorure de chaux avec une quantité déterminée d'eau, et à s'en servir pour décolorer une certaine quantité d'une dissolution sulfurique d'indigo étendue d'eau : le plus ou moins de dissolution d'indigo décolorée détermine la quantité de chlore que l'acide sulfurique de cette dissolution dégage du chlorure de chaux. Cependant, lorsqu'on n'opère pas avec la circonspection convenable, cette méthode donne souvent des résultats incertains. En effet, la dissolution d'indigo étendue d'eau change quand on la garde long-temps ; quelquefois aussi il se perd un peu de chlore que l'acide sulfurique de la dissolution d'indigo dégage avant que l'indigo ait été décoloré. C'est ce qui arrive quand on opère le mélange avec beaucoup de lenteur. Le résultat dépend donc du plus ou moins de promptitude avec laquelle on mêle les deux liqueurs ensemble.

Ces motifs ont conduit *Marozeau* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XXIX, S. 278) à donner une autre méthode de déterminer, pour l'usage des arts, la quantité de chlore que les acides dégagent du chlorure de chaux. Sa méthode consiste à broyer un poids quelconque de cette substance avec une quantité connue d'eau et à verser peu à peu avec circonspection le mélange dans une dissolution étendue de nitrate mercureux dont on connaît la quantité de mercure, et à laquelle on ajoute un excès d'acide hydrochlorique étendu ; on continue à agir ainsi jusqu'à ce que le précipité de chlorure mercureux produit par l'acide hydrochlorique ait entièrement disparu. Le chlorure mercureux, dont on connaît la quantité d'après celle de la dissolution de nitrate mercureux, exige autant de chlore qu'il en contient déjà pour se convertir en chlorure mercurique et se dissoudre dans l'eau.

Lorsque le chlorure de chaux ne consiste qu'en chlorite calcique, mêlé avec la quantité de chlorure calcique qui doit se produire pendant sa préparation, la manière la plus exacte de déterminer, dans des analyses scientifiques, la quantité de chlore que les acides en dégagent, consiste à en peser une certaine quantité, à la décomposer par de l'acide sulfurique étendu dans un appareil convenable, et à faire passer dans de l'ammoniaque étendue le gaz chlore qui est mis en liberté : on sursature ensuite l'ammoniaque avec de l'acide nitrique, et l'on y ajoute une dissolution de nitrate argentique, afin de précipiter tout le chlore à l'état de chlorure argentique. On peut se servir pour cela d'un appareil semblable à celui qui est représenté Pl. II, fig. 4, mais il n'est pas nécessaire de mettre en communication avec la bouteille de dégagement un aussi grand nombre de flacons contenant de l'ammoniaque. On peut également se servir ici d'une dissolution de carbonate ammoniacal pour obtenir un dégagement d'acide carbonique qui chasse de l'appareil les dernières portions de gaz chlore et les fasse absorber par l'ammoniaque : il faut seulement avoir soin que la bouteille de dégagement contienne toujours un excès d'acide sulfurique.

Cette méthode d'analyse ne peut cependant point être mise en usage lorsque le chlorure de chaux contient du chlorate calcique. Or, ce cas a lieu très-souvent, surtout lorsqu'on n'a pas évité toute application de chaleur en préparant

le chlorure, et que l'hydrate calcique a été traité par un excès de chlore.

Manière de séparer les chlorates des chlorures. — Lorsqu'une liqueur contient à la fois un chlorate et un chlorure, et qu'on veut déterminer la quantité de chacun de ces deux corps, on y parvient sans peine, pourvu qu'il n'y ait pas en même temps de chlorite. Si la dissolution ne contient pas de base libre, on ajoute à la liqueur une dissolution de nitrate argentique, qui ne précipite que le chlore du chlorure, à l'état de chlorure argentique, d'après le poids duquel on calcule aisément combien ce chlorure contenait de chlore. Maintenant, en évaporant une autre portion de la liqueur jusqu'à siccité, faisant rougir le résidu, le redissolvant dans de l'eau ou de l'acide nitrique très étendu, et versant une dissolution de nitrate argentique dans la dissolution, on précipite, à l'état de chlorure argentique, tant le chlore du chlorure que celui du chlorate. Il suffit alors de déterminer la quantité du chlore contenu dans le chlorure argentique, et d'en déduire celle qu'on sait déjà exister de chlore dans le chlorure de la combinaison, on parvient ainsi à connaître combien le chlorate contient de chlore, et il est facile de calculer ensuite la quantité de l'acide chlorique.

L. BROME.

Détermination du brome. — La meilleure marche à suivre pour déterminer quantitativement le brome dans ses combinaisons avec des métaux, consisterait, la plupart du temps, à peser une certaine quantité du bromure, à décomposer ce sel par l'acide sulfurique, aidé du concours de la chaleur, à déterminer la quantité du métal d'après celle du sulfate qu'on obtiendrait, et ensuite celle du brome d'après la perte. Comme il se dégage du gaz bromide hydrique, de l'acide sulfureux et du brome, pendant la décomposition des bromures métalliques par l'acide sulfurique, la décomposition doit être exécutée non dans un creuset de platine, mais dans une capsule de porcelaine. Cependant il est quelques bromures, comme, par exemple, le bromure mercurique, qui ne sont point décomposés par l'acide sulfurique.

Il y a encore une autre manière de déterminer la quantité du métal dans des bromures métalliques. Si la combinaison est soluble dans l'eau ou dans les acides étendus, et que les bases soient précipitables de la dissolution acide par le gaz sulfide hydrique, ou de la dissolution neutre par le sulfhydrate ammonique, on peut aussi recourir à ces réactifs pour séparer les métaux du brome et les déterminer ensuite quantitativement. Quand, au contraire, la combinaison ne se dissout point dans l'eau ou dans les acides, on peut souvent s'y prendre de la manière suivante pour déterminer la quantité de la base : On prend une portion de la combinaison, on la pèse, on la fait rougir avec du carbonate potassique ou sodique, et on traite la masse rougie par l'eau. Celle-ci dissout du bromure potassique ou du bromure sodique, ainsi que l'excès qu'on a mis de carbonate alcalin, tandis que les métaux restent à l'état d'oxides métalliques, lorsque ceux-ci sont insolubles dans une dissolution de carbonate alcalin.

Cependant, en suivant ces méthodes, on ne trouve la quantité de brome que par la perte. Mais on peut aussi la déterminer immédiatement lorsqu'il s'agit de bromures solubles dans l'eau, attendu que le brome donne des combinaisons insolubles, non-seulement avec l'argent, mais encore avec plusieurs autres métaux. La dissolution de nitrate argentique est le réactif qui convient le mieux pour déterminer quantitativement le brome dans des bromures métalliques solubles. Le bromure argentique qu'on obtient est traité de même que le chlorure argentique qui a été précipité par une dissolution de nitrate argentique (p. 393). Il faut aussi, dans la précipitation de ce bromure, observer les mêmes précautions que dans celle du chlorure.

La détermination du brome dans les bromures volatils, liquides et solides, peut être obtenue par les mêmes moyens que celle du chlore dans les chlorures volatils (p. 397).

Manière de séparer le brome du chlore. — Les bromures se rencontrent toujours dans la nature associés avec des chlorures. Cependant on ne connaît point encore jusqu'à présent de méthode bien exacte pour séparer quantitativement le brome et le chlore l'un de l'autre, dans leurs combinaisons.

D'après *Sérullas*, lorsque du brome est combiné avec du chlore, on parvient à séparer ces deux corps l'un de l'autre par le moyen de l'éther, mais cette méthode n'est certainement pas assez exacte pour qu'on doive la recommander. On sursature la combinaison avec du chlore, de manière qu'il y en ait un excès, puis on agite la liqueur avec un volume d'éther égal au sien. Ce menstrue dissout une combinaison de brome et de chlore, tandis qu'une portion du chlore se convertit en acide hydrochlorique, qui reste dans la liqueur. On retire cette dernière au moyen d'un entonnoir à robinet, et on agite l'éther peu à peu avec de petites quantités d'eau. Tant qu'il contient du chlore, il ne se forme que de l'acide hydrochlorique, sans nulle trace d'acide hydrobromique. On reconnaît de suite que ce dernier commence à se former, en ajoutant un peu de dissolution de chlore, qui le décompose et donne à l'eau une couleur un peu foncée. Cependant il ne faut pas laisser l'éther trop long-temps en contact avec le brome, parce qu'alors il extrait ce dernier sous la forme d'acide hydrobromique, quoique le chlorure de brome ne soit pas décomposé par l'eau.

Lorsqu'on a des mélanges de chlorures et de bromures, tels que ceux qui existent dans les

résidus de l'évaporation des eaux salées ou de certaines eaux minérales, on les introduit, après les avoir mêlés avec une égale quantité de suroxide de manganèse en poudre, dans une petite cornue tubulée, munie d'un récipient contenant un peu d'eau. On met dans la cornue de l'acide sulfurique en excès, après avoir mêlé cet acide avec environ un cinquième d'eau, puis on chauffe la cornue. Le chlorure de brome, dans lequel domine plus ou moins l'un de ses principes constituans, se condense dans le récipient, qu'on a soin de refroidir, et se dissout dans l'eau qui s'y trouve. La cessation de l'apparition des vapeurs rutilantes annonce que l'opération est terminée. On ajoute au produit un volume d'éther presque égal à celui de l'eau qui a été employée pour dissoudre le chlorure de brome, on agite le mélange, et on sépare l'eau, qui contient l'acide hydrochlorique produit par l'éther. On répète le lavage chaque fois avec une petite quantité d'eau seulement.

Le brome reste dans l'éther. Pour en déterminer la quantité, on pourrait le traiter par une dissolution d'hydrate potassique, évaporer la dissolution jusqu'à siccité, ensuite faire rougir le résidu sec, afin de convertir le bromate potassique qu'il contient en bromure potassique. Il faudrait alors le dissoudre dans l'eau, sursaturer la dissolution étendue avec de l'acide nitrique dilué, et précipiter le brome à l'état de bromure argentique par une dissolution de nitrate argentique.

Quoique le chlore du chlorure bromique soit converti, dans cette opération, en acide hydrochlorique, on n'obtient pas exactement la quantité du chlore contenu dans la combinaison analysée, en calculant cette quantité d'après celle du chlorure argentique précipité de l'eau du lavage au moyen d'une dissolution de nitrate argentique. Suivant *Sérullas*, on ne trouve de cette manière que les trois quarts du chlorure argentique qu'on devrait obtenir rigoureusement. Cette différence doit être attribuée à la perte qu'on ne saurait éviter en opérant sur un corps aussi volatil que le chlorure bromique. L'éther retient en outre une petite quantité d'acide hydro-chlorique. Pour obtenir un résultat qui approche davantage de la vérité, il faut par conséquent augmenter arbitrairement du tiers ou du quart la quantité de chlorure argentique obtenue.

Lorsque le mélange de chlorures et de bromures qu'il s'agit d'analyser renferme une grande quantité des premiers, de telle sorte qu'on obtient un chlorure bromique avec excès de chlore par un traitement ultérieur, l'acide hydrochlorique obtenu par le lavage peut contenir du chlore libre. Il est par conséquent toujours bon de sursaturer cet acide par une dissolution d'hydrate potassique, d'évaporer la liqueur jusqu'à siccité, et de calciner le résidu sec, pour convertir en chlorure potassique le chlorate de la même base qui peut s'être formé. On dissout ensuite la masse sèche, on sursature la dissolution avec de l'acide nitrique, et on en précipite le chlore, à l'état de chlorure argentique, au moyen d'une dissolution de nitrate argentique.

Berzélius (Traité de Chimie, T. I), a proposé, pour séparer le chlore et le brome, la méthode suivante, qui donne des résultats plus exacts que celle qui vient d'être exposée. On sature complètement, avec du gaz chlore, la dissolution aqueuse du brome et du chlore. Si le chlore et le brome sont dissous ensemble dans une liqueur saline, on fait passer ces corps dans un récipient contenant de l'eau, par une distillation faite avec la circonspection requise, on sature ensuite le produit de la distillation avec du gaz chlore, et l'on y ajoute assez d'hydrate potassique pour décolorer la liqueur. Il se forme par ce moyen du chlorure ainsi que du chlorate et du bromate potassiques. La dissolution est alors mêlée avec du nitrate argentique qui en précipite du chlorure et du bromate argentiques. On fait macérer le précipité lavé, dans un flacon bouché, avec de l'eau de baryte; du bromate barytique se dissout dans la liqueur et le chlorure argentique reste indécomposé. En évaporant l'eau de baryte, qu'on a dû employer en excès, on obtient du bromate barytique cristallisé, qu'on peut laver avec un peu d'alcool ordinaire pour être sûr de le délivrer de toute trace de chlorure barytique, et qu'on peut convertir ensuite en bromure barytique par la calcination.

LI. IODE.

Détermination de l'iode. — La détermination quantitative de l'iode, dans des iodures métalliques, peut être faite, le plus souvent, au moyen de l'acide sulfurique, d'une manière semblable à celle dont on détermine le brome dans des bromures métalliques. Comme il se développe de l'acide sulfureux et de l'iode, dans la décomposition des iodures métalliques par l'acide sulfurique, on ne peut non plus opérer cette décomposition dans des vaisseaux de platine. On calcule la quantité du métal au moyen de celle du sulfate obtenu, on trouve de cette manière la quantité de l'iode par la perte. Quelques iodures métalliques, par exemple, l'iodure mercurique, ne sont pas décomposés par l'acide sulfurique.

Lorsque les iodures métalliques sont solubles dans l'eau ou dans les acides, il est facile de séparer l'iode des métaux qu'on peut précipiter de dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, ou de dissolutions neutres par le sulfhydrate ammonique. Les iodures métalliques insolubles dans l'eau sont décomposables par la calcination avec du carbonate potassique ou sodique. Lorsqu'on traite la masse calcinée par l'eau, l'iodure potassique ou sodique se dissout avec l'excès du carbonate alcalin employé, et le métal reste à l'état d'oxide sans se dissoudre, s'il

est insoluble dans la dissolution du carbonate alcalin.

L'iode formant avec un très-grand nombre de métaux des combinaisons insolubles dans l'eau, on peut, par la dissolution de plusieurs oxides métalliques, précipiter ce corps de ses combinaisons solubles dans l'eau, et en calculer ensuite la quantité au moyen de celle de l'iodure métallique insoluble qui se produit. Cependant on ne sait pas encore positivement quel est l'oxide métallique dont la dissolution convient le mieux pour cet usage. Ordinairement on emploie une dissolution de nitrate argentique, il faut alors précipiter l'iodure argentique et le fondre après la précipitation, en observant les mêmes précautions qu'on a coutume de prendre pour précipiter et fondre le chlorure argentique (p. 283 et 283).

Du reste il importe de remarquer que beaucoup d'iodures métalliques insolubles dans l'eau ne sont cependant pas dépourvus de toute solubilité dans ce menstrue dès qu'il tient des sels en dissolution.

Au moyen d'une dissolution de nitrate argentique, on peut précipiter complètement l'iode, à l'état d'iodure argentique, de la dissolution d'un iodure métallique soluble ou de celle de l'acide hydriodique. Lorsque la dissolution d'iode contient des carbonates, il ne faut pas l'acidifier par l'acide nitrique avant l'addition de la dissolution argentique, mais seulement après cette addition.

Manière de séparer l'iode du chlore. — L'éther ne sépare pas l'iode du chlore aussi bien que le brome de ce dernier, car lorsque la liqueur qui contient du chlorure d'iode est fort étendue avant qu'on l'agite avec de l'éther, celui-ci, après l'agitation, tient en dissolution du chlorure surnature d'iode, tandis qu'il y a dans le liquide aqueux un mélange d'acide iodique et d'acide hydrochlorique.

La méthode ordinaire et certes la plus sûre jusqu'ici pour séparer l'iode du chlore, quand la combinaison est soluble dans l'eau, consiste à verser une dissolution de nitrate argentique dans la liqueur neutre ou acide, à précipiter simultanément de cette manière du chlorure et de l'iodure argentiques, et à mettre le précipité en digestion avec de l'ammoniaque, qui dissout le chlorure argentique, en laissant l'iodure. On réunit ce dernier sur un filtre, et on en détermine la quantité. Prenant ensuite la liqueur ammoniacale filtrée, on en précipite le chlorure argentique par le moyen d'un excès d'acide quelconque.

Cependant il est souvent mieux, avant d'employer le nitrate argentique, d'ajouter un excès d'ammoniaque à la dissolution des combinaisons qui contiennent des chlorures et des iodures, afin de voir s'il n'y a pas dans la liqueur des substances qui puissent être précipitées par l'ammoniaque. On verse ensuite la dissolution de nitrate argentique dans cette liqueur, pour précipiter l'iodure argentique, après la séparation duquel on précipite à son tour le chlorure argentique par le moyen d'un acide.

La méthode de séparer le chlorure argentique de l'iodure argentique par l'ammoniaque donne néanmoins des résultats qui ne peuvent s'approcher de la vérité que de loin, parce que l'iodure argentique n'est point absolument insoluble dans l'ammoniaque. C'est pourquoi il convient de ne pas employer un trop grand excès d'ammoniaque pour opérer la dissolution du chlorure argentique.

Cependant il vaut mieux, suivant *Fuchs*, précipiter l'iode à l'état d'iodure argentique, des dissolutions de ses combinaisons, en ajoutant à celles-ci une dissolution de chlorure argentique dans un excès d'ammoniaque.

Après avoir précipité de leur dissolution, du chlorure et de l'iodure argentiques, au moyen d'un sel argentique, on peut déterminer la quantité de l'iode non-seulement par l'ammoniaque mais encore par le moyen suivant. On lave le précipité, on le fond à la manière ordinaire dans un creuset de porcelaine, et on le pèse. Pour retirer du creuset la majeure partie de la combinaison argentique réduite en pain par la fusion, on fait chauffer légèrement le creuset, et après avoir fondu, par ce moyen, le pain à sa surface latérale, on peut le faire glisser presque en entier hors du creuset avec une baguette de verre. On en introduit une quantité pesée dans une boule de verre, et on fait traverser celle-ci par un courant de gaz chlore sec pendant qu'on l'échauffe. L'iode qui se développe et le chlore en excès sont conduits avec circonspection dans une dissolution concentrée de soude. On échauffe celle-ci, on en évapore une petite quantité, et on l'étend avec de l'alcool, qui dissout du chlorure de sodium et du chlorate sodique, sans toucher à l'iodate sodique. On lave celui-ci avec de l'alcool, jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne soit plus troublée par une dissolution de nitrate argentique. L'iodate sodique qui reste sur le filtre ne peut être réduit sans perte en iodure sodique par la calcination, puisqu'il abandonne de l'iode à une haute température. On le fait dissoudre dans de l'eau chaude, on ajoute à la liqueur d'abord une dissolution de sulfate ferreux, ensuite, après quelque temps, une dissolution de nitrate argentique, et enfin assez d'acide nitrique pour qu'il ne se sépare point d'argent métallique, mais seulement de l'iodure argentique, dont on détermine la quantité, d'après laquelle on calcule l'iode contenu dans la totalité de la combinaison argentique employée.

Une autre méthode de séparer l'iode du chlore, lorsque la combinaison qui les renferme est soluble dans l'eau, a été proposée par *Balard* et *Soubeiran* (Journ. de Pharm., 1828, p. 421). Elle consiste à convertir l'iode en iodure cuivreux. Ce sel n'est point soluble dans l'eau, qui dissout, au contraire, le chlorure cuivrique produit en

même temps que lui. Lorsqu'on mêle avec une dissolution de sulfate cuivrique un iodure soluble dans l'eau, par exemple de l'iodure potassique ou de l'iodure sodique, il ne se forme pas d'iodure cuivrique, attendu que ce sel paraît ne point exister, il se produit seulement de l'iodure cuivreux, ce qui fait que la moitié de l'iode devient libre, et reste en dissolution dans la liqueur, qui prend par là une couleur brune. Pour précipiter la totalité de l'iode sous la forme d'iodure cuivreux, à la dissolution de l'iodure métallique on ajoute, d'après *Berzélius* (*Poggendorff's* Annalen, Bd XII, S. 604), une dissolution d'une partie de sulfate cuivrique cristallisé et de deux parties et un quart de sulfate ferreux, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. On réunit sur un filtre et on lave l'iodure cuivreux insoluble qui s'est produit, puis on le fait sécher, et on en détermine le poids, d'après lequel on calcule ensuite la quantité de l'iode. Le chlorure, s'il y en avait, reste indécomposé dans la dissolution. On précipite ensuite le chlore par le moyen d'une dissolution de nitrate argentique.

Si le précipité d'iodure cuivreux contient un peu d'oxide ferrique, on ajoute au tout une petite quantité d'un acide dilué.

Manière de séparer l'iode du brome. — Lorsque les combinaisons qui contiennent ces deux corps sont solubles, on peut les séparer l'un de l'autre à l'aide des mêmes moyens que ceux dont on se sert pour dégager l'iode du chlore. En versant une dissolution de nitrate argentique dans la liqueur, pour précipiter à la fois du bromure et de l'iodure argentiques, et séparant ensuite ces deux corps l'un de l'autre par l'ammoniaque, les résultats auxquels on arrive sont plus inexacts encore que ceux qu'on obtient lorsqu'on veut séparer ainsi le chlorure argentique de l'iodure argentique, parce que le bromure argentique est moins soluble dans l'alcali volatil, que ne l'est le chlorure argentique.

La séparation du brome et de l'iode peut, comme celle du chlore et de l'iode, être effectuée au moyen du sulfate cuivrique et du sulfate ferreux, car les bromures ne se décomposent pas plus que ne font les chlorures, quand on a recours à cette méthode.

LII. NITROGÈNE.

Détermination du nitrogène. — La détermination quantitative du nitrogène, comme gaz, ne se présente à exécuter que dans les cas où il s'agit de le séparer d'autres gaz. Ordinairement on fait absorber par différents réactifs les autres gaz qui l'accompagnent, après quoi on détermine son volume. Les précautions qu'il faut observer en exécutant cette opération, ne seront développées que dans le chapitre suivant.

Détermination de l'acide nitrique. — De tous les degrés d'oxidation du nitrogène, l'acide nitrique est sans contredit le plus important. La détermination quantitative de cet acide entraîne des difficultés dans beaucoup de circonstances. Lorsqu'il existe dans une liqueur qui ne contient pas d'autre acide que lui, on en détermine très-exactement la quantité de la manière suivante: On ajoute de la dissolution d'hydrate barytique (eau de baryte) à la liqueur, jusqu'à ce qu'elle bleuisse le papier de tournesol rouge. Ordinairement on enlève l'excès de baryte qu'on a mis ainsi, en faisant passer un courant de gaz acide carbonique à travers la dissolution. Il se précipite par là du carbonate barytique, dont une faible quantité reste cependant dissoute à la faveur de l'acide carbonique excédant, c'est pourquoi il faut chauffer la liqueur après l'avoir fait traverser par le courant gazeux. On sépare ensuite le carbonate barytique par la filtration. La liqueur filtrée ne contient plus que du nitrate barytique. On l'évapore jusqu'à siccité, avec ménagement et à une douce chaleur, puis on détermine le poids du sel sec, d'après lequel on calcule la quantité de l'acide nitrique.

Cependant il vaut mieux procéder de la manière suivante. A la liqueur dans laquelle se trouve l'acide nitrique, on ajoute une suffisante quantité d'hydrate barytique, puis on l'évapore lentement jusqu'à siccité, sans préalablement précipiter par le gaz acide carbonique la baryte qui a pu être mise en excès. Celle-ci est complètement convertie en carbonate barytique par l'acide carbonique de l'air atmosphérique. On verse ensuite de l'eau sur la masse sèche, et on sépare le carbonate barytique par la filtration. On peut alors évaporer jusqu'à siccité la liqueur filtrée, qui n'est qu'une dissolution de nitrate barytique, et d'après le poids du résidu, déterminer la quantité de l'acide nitrique; mais il est mieux de précipiter la baryte de la dissolution, en ajoutant à celle-ci de l'acide sulfurique étendu. On calcule ensuite la quantité du nitrate barytique ou de l'acide nitrique d'après le poids du sulfate barytique qu'on obtient, ce à quoi on parvient très-aisément au moyen des Tables annexées à cet ouvrage.

Il faut avoir soin, en évaporant la liqueur qui tient le nitrate barytique en dissolution, de ne pas trop chauffer sur la fin, afin de ne point détruire une partie de l'acide nitrique.

Dans ces analyses on peut se servir du carbonate barytique en place de l'hydrate barytique, bien qu'il soit préférable d'employer ce dernier.

On peut s'y prendre aussi d'une autre manière pour déterminer l'acide nitrique dans une dissolution: on ajoute à celle-ci une quantité pesée d'oxide plombique, et l'on évapore le tout jusqu'à siccité. La masse desséchée avec circonspection indique, après qu'on l'a pesée, quelle est la quantité de l'acide nitrique. Cependant cette méthode ne donne point un résultat aussi exact que celle qui consiste à déterminer l'acide nitrique par le moyen de la baryte. Cet acide forme avec l'oxide plombique plusieurs com-

sels, qui sont insolubles dans l'eau, et que par conséquent on ne peut pas bien séparer des quantités, à la vérité peu considérables, de carbonate plombique qui, pendant l'évaporation, ont pu se produire dans l'oxide plombique mis en excès. Avec la baryte, au contraire, l'acide nitrique ne donne pas de sous-sels, mais seulement un sel neutre, qui est soluble dans l'eau.

Manière de séparer l'acide nitrique des bases. — Quand l'acide nitrique est combiné avec des bases, on décompose les nitrates par l'acide sulfurique, dans un creuset de platine, et on volatilise l'acide nitrique et l'excès d'acide sulfurique à l'aide d'une faible chaleur rouge. On détermine ensuite la quantité de la base d'après le poids du sulfate qu'on obtient, et la perte indique celle de l'acide nitrique. On conçoit qu'en opérant ainsi, il faut que le sulfate soit de nature à ne pas perdre son acide par la calcination.

Quand on fait rougir les nitrates, ils laissent la plupart du temps de l'oxide pur après la calcination, la perte indique alors la quantité de l'acide nitrique, quand le sel ne contient pas d'eau de cristallisation. Les combinaisons de l'acide nitrique avec les oxides des métaux proprement dits, n'exigent pas, pour se convertir en oxides, un aussi haut degré de chaleur que celles avec les alcalis et les terres alcalines. On ne parvient à décomposer ces dernières qu'à l'aide d'une calcination très-violente, et lorsque l'opération s'exécute à l'air libre, les bases mises à nu absorbent promptement de l'acide carbonique.

Cependant on peut s'y prendre d'une autre manière pour séparer les bases de l'acide nitrique, et alors, dans certains cas, on parvient à déterminer ce dernier immédiatement. Lorsque l'acide nitrique est uni à un oxide métallique avec lequel il forme un sel soluble dans l'eau, et que l'oxide peut être complètement précipité de la dissolution du sel, à l'état de sulfure métallique, par le moyen du gaz sulfide hydrique, on emploie ce dernier réactif pour séparer la base de l'acide. La liqueur séparée du sulfure métallique par la filtration, contient alors la totalité de l'acide nitrique, avec un peu de sulfide hydrique dissous. On y verse un excès de dissolution d'hydrate barytique, et l'on procède ensuite exactement comme il a été dit plus haut. En évaporant le tout jusqu'à siccité, la baryte qu'on a mise en excès se combine avec de l'acide carbonique. Dans le même temps aussi, la petite quantité de sulfure barytique auquel le sulfide hydrique dissous avait donné naissance, se transforme, par l'effet de l'oxidation, en hyposulfite et en sulfate barytiques. Lorsque ensuite on verse de l'eau sur la masse sèche, il n'y a que le nitrate barytique qui se dissolve. On ajoute de l'acide sulfurique à la dissolution, et, d'après le poids du sulfate barytique qu'on obtient, on calcule la quantité de l'acide nitrique.

Dans ces expériences il est nécessaire de ne pas employer une quantité trop grande et superflue de gaz sulfide hydrique pour précipiter l'oxide métallique : il n'en faut au contraire employer que le moindre excès possible ; en outre la dissolution doit être étendue de beaucoup d'eau avant la décomposition. Une grande quantité d'acide nitrique libre, qui ne soit pas trop étendu, peut décomposer le sulfide hydrique, et occasioner la formation d'un peu d'ammoniaque, ainsi que *Johnston* (*Poggendorff's Annalen*, Bd XXIV, S. 354) l'a fait observer.

Quand l'acide nitrique se trouve combiné avec un oxide métallique susceptible d'être complètement précipité de sa dissolution par le gaz sulfide hydrique, à l'état de sulfure métallique, mais que la combinaison est insoluble dans l'eau, ce qui arrive à un grand nombre de sous-nitrates, on peut mêler le sel avec de l'eau, et faire passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers le mélange, jusqu'à ce que celui-ci cesse d'en absorber. Le mieux alors est d'effectuer le mélange dans une bouteille dont l'orifice puisse être fermé avec un bouchon de verre. Quand on a fait long-temps passer du gaz sulfide hydrique à travers ce mélange, et qu'il en exhale encore fortement l'odeur après qu'on a éloigné l'appareil du dégagement, on bouche la bouteille, et on l'agite pendant quelque temps, enfin de décomposer les portions de combinaison qui auraient pu échapper à l'action du gaz. Si, à l'ouverture de la bouteille, le liquide a encore une forte odeur de sulfide hydrique, la décomposition est complète. Dans le cas contraire, il faut faire passer de nouveau du gaz dans la liqueur. Le liquide séparé du sulfure métallique par la filtration, et qui contient l'acide nitrique, est ensuite traité d'après la méthode que j'ai prescrit de suivre lorsqu'on décompose les nitrates solubles dans l'eau.

On peut aussi analyser les nitrates insolubles dans l'eau d'après la méthode suivante, que *Mitscherlich* le jeune (*Poggendorff's* Annalen, Bd IX, S. 413) a fait connaître le premier. On pèse une certaine quantité du sel qu'on veut examiner, on verse dessus une dissolution de sulfure barytique, et on laisse le tout en digestion dans une bouteille susceptible de recevoir un bouchon. On réunit sur un filtre le sulfure métallique qui s'est produit, et, à travers la liqueur filtrée, qui contient du nitrate barytique, avec le sulfure barytique mis en excès, on fait passer un courant de gaz acide carbonique, par le moyen duquel on convertit en carbonate barytique le sulfure, dont la décomposition donne lieu à un dégagement de gaz sulfide hydrique. Cependant cette décomposition ne s'opère qu'avec beaucoup de lenteur, et souvent elle exige qu'on laisse le courant de gaz acide carbonique en activité pendant vingt-quatre heures. Il est bon d'évaporer ensuite le tout jusqu'à siccité, et de traiter le résidu sec par l'eau, qui ne dissout que le nitrate barytique, dont on déter-

mine la quantité, en procédant comme il a été dit ci-dessus.

Lorsqu'on met en usage, soit cette méthode, soit aussi les précédentes, il est nécessaire que le sulfate insoluble dans l'eau ait été réduit en poudre aussi fine que possible avant qu'on le pèse, parce qu'autrement il pourrait arriver que des portions de ce sel échappassent à l'action du gaz sulfide hydrique ou du sulfure barytique.

Si le nitrate qu'on veut analyser contient un oxide métallique que le gaz sulfide hydrique ne puisse pas précipiter complétement d'une dissolution neutre à l'état de sulfure métallique, et qui ne soit susceptible de l'être que par les sulfures solubles des métaux des alcalis et des terres, ce qui est le cas des oxides du manganèse, du fer, du zinc et du cobalt, on prend la dissolution de ce sel, ou, s'il n'est pas soluble, un poids déterminé de sa poudre, et on la traite par une dissolution de sulfure barytique, en suivant la marche qui vient d'être tracée.

Lorsqu'on se propose d'analyser une combinaison soluble dans l'eau de l'acide nitrique avec une base que l'hydrate barytique puisse précipiter complétement de la dissolution, ce qui arrive à la plupart des oxides métalliques, la marche à suivre pour trouver la quantité de l'acide nitrique est plus simple. On pèse une certaine quantité de sel, on le met en digestion avec un excès de dissolution d'hydrate barytique, et on fait ensuite bouillir le mélange. Puis on évapore le tout avec lenteur et ménagement, jusqu'à siccité, et on traite le résidu sec par l'eau, qui ne dissout que du nitrate barytique, laissant de côté du carbonate barytique, avec la base que la baryte a précipitée.

Quand on veut analyser les dissolutions des nitrates barytique et strontianique, on les décompose d'abord par l'acide sulfurique, afin de calculer la quantité de la base d'après celle qu'on obtient de sulfate barytique ou strontianique. On verse ensuite de la dissolution d'hydrate barytique dans la liqueur filtrée, pour la débarrasser de l'acide sulfurique qui a été mis en excès, puis on détermine l'acide nitrique par le procédé dont j'ai déjà parlé plusieurs fois.

Les méthodes décrites jusqu'ici peuvent servir à déterminer immédiatement, dans la plupart des nitrates, non-seulement la quantité de la base, mais encore celle de l'acide nitrique. Lorsque ces sels contiennent de l'eau de cristallisation, la perte indique à combien elle se monte.

Il n'y a que quelques nitrates dans lesquels la quantité de l'acide nitrique ne puisse pas être déterminée d'une manière immédiate, et ne puisse l'être que par la perte. C'est là le cas, par exemple, des combinaisons de l'acide nitrique avec les alcalis. Il faut décomposer ces sels au moyen de l'acide sulfurique, d'après la quantité de sulfate alcalin qu'on obtient, on détermine celle de l'alcali, et la perte indique celle de l'acide nitrique.

Cependant lorsqu'une dissolution contient des nitrates alcalins, et qu'on veut déterminer avec exactitude la quantité de l'acide nitrique, on peut s'y prendre pour cela de la manière suivante : On ajoute de l'acide sulfurique à la dissolution, et l'on distille le tout jusqu'à siccité, dans une cornue, à une chaleur modérée ; le produit est recueilli dans un ballon qui contient une dissolution d'hydrate barytique. Il faut veiller à ce qu'il ne se perde point d'acide pendant la dissolution. Cela étant terminé, on en évapore lentement le produit jusqu'à siccité, et on verse de l'eau sur le résidu sec ; le nitrate barytique se dissout, et il reste du carbonate barytique. Ce dernier peut être accompagné de sulfate barytique si, pendant la distillation, de l'acide sulfurique a passé dans le récipient. On détermine ensuite la quantité de l'acide nitrique dans la dissolution du nitrate barytique, en ayant recours à l'acide sulfurique et s'y prenant comme je l'ai dit plus haut. Il y a beaucoup d'avantage à employer cette méthode pour la détermination de l'acide nitrique dans les eaux de puits, qui contiennent des nitrates.

On peut aussi faire l'analyse des combinaisons solides de l'acide nitrique, au moyen de l'oxide cuivrique, de la manière dont on traite ordinairement les substances organiques nitrogénées. Je reviendrai sur cette méthode dans le chapitre suivant.

Détermination de l'acide nitreux. — La meilleure manière d'analyser les combinaisons de l'acide nitreux, consiste à déterminer la quantité de base qu'elles contiennent, et à déduire celle de l'acide de la perte. On peut décomposer les nitrites par l'acide sulfurique, et calculer la composition d'après le poids du sulfate qu'on obtient. On peut aussi détruire l'acide nitreux par la calcination du sel, et déterminer ensuite la quantité de base qui reste. Il est difficile, quand on emploie ces méthodes, de connaître à combien l'eau de cristallisation s'élève dans la combinaison.

Cependant la méthode de calculer l'acide nitreux d'après la perte, après avoir déterminé les bases des nitrites, n'est pas la seule qu'on puisse employer pour connaître la quantité d'acide dans ces sels. On peut aussi arriver à cette connaissance par la conversion de l'acide nitreux en acide nitrique, d'après la quantité duquel on calcule celle de l'acide nitreux. La meilleure manière d'obtenir ce résultat consiste à mêler un poids quelconque de nitrite avec de l'hydrate de suroxide de barium, et à verser de l'eau sur le mélange, en le faisant digérer ensuite, l'acide nitreux se transforme en acide nitrique, on décompose par l'ébullition l'excès du suroxide, qui donne ainsi de l'hydrate barytique, en dégageant du gaz oxigène. Cela fait, on détermine la quantité du nitrate barytique, en s'y prenant comme il a été dit p. 407.

On pourrait aussi, au lieu du suroxide de barium, employer le suroxide plombeux ou le

suroxide plombique, pour transformer l'acide nitreux en acide nitrique. Cependant comme l'acide nitrique forme avec l'oxide plombique des sousnels insolubles, on ne parvient pas à bien séparer le nitrate plombique du suroxide de plomb qui a été mis en excès.

Les nitrites solides peuvent être analysés au moyen de l'oxide cuivrique, comme les combinaisons solides de l'acide nitrique.

Tous les degrés d'oxidation du nitrogène peuvent être complétement décomposés en faisant passer leurs vapeurs sur du cuivre ou du fer incandescent. Dulong (Annales de Chimie et de Physique, T. II, p. 319) s'est servi le premier de cette méthode pour l'analyse de l'acide nitreux anhydre. Il a employé un tube de porcelaine, dans lequel il a introduit un poids déterminé de fil de cuivre ou de fer bien décapé et en grand excès. Les deux extrémités du tube étaient munies de bouchons en liége, traversés par un tube de verre. L'un de ces tubes servait à amener le gaz, et l'autre à l'éprouvette, pour en mesurer le volume. Le gaz qui sort du tube de porcelaine passait encore à travers un tube de verre plein de chlorure calcique, afin qu'on pût l'avoir constamment exempt de toute humidité. La portion du tube de porcelaine où se trouvait le fil métallique était alors chauffée jusqu'au rouge, après quoi on y faisait passer le gaz. Il se produisait de l'oxide ferrique ou cuivrique et du gaz nitrogène. L'opération terminée, on pesait le fil métallique pour déterminer le poids de l'oxide, on mesurait aussi le volume du gaz nitrogène recueilli. Lorsque la combinaison contient de l'eau, une partie de celle-ci se trouve absorbée par le chlorure calcique, et l'autre décomposée, quand on a employé du fil de fer; dans ce dernier cas, le gaz nitrogène est mêlé avec du gaz hydrogène.

Les mélanges du gaz nitrogène avec d'autres gaz sont encore analysés d'une autre manière; mais il vaudra mieux ne traiter de cet objet que dans le chapitre suivant, où je parlerai de l'analyse des gaz. Il est plus convenable aussi de renvoyer à ce chapitre pour les méthodes à suivre dans l'analyse des mélanges de gaz oxigène et de gaz nitrogène, de l'air atmosphérique entre autres.

Manière de séparer le nitrogène du phosphore. — Pour décomposer quantitativement la combinaison du phosphore avec le nitrogène, qui est fixe et infusible à l'abri de l'air et qui résiste aux acides les plus puissans, il faut en mêler un poids déterminé avec une quantité également pesée d'oxide plombique récemment rougi au feu, et arroser le mélange avec de l'acide nitrique. On évapore le tout jusqu'à siccité, et on calcine le résidu avec circonspection, jusqu'à ce que la totalité du nitrate plombique soit décomposée. Il reste alors de l'oxide plombique uni à de l'acide phosphorique, dont on détermine la quantité par l'excès de poids que l'oxide plombique a gagné. On calcule le contenu de la combinaison en phosphore d'après la quantité de l'acide phosphorique.

Le contenu en azote résulte de la perte. On rencontre les plus grandes difficultés et l'on ne réussit qu'incomplétement en essayant de le déterminer d'une autre manière.

Manière de séparer le nitrogène du chlore et de l'iode. — La facilité avec laquelle les combinaisons de nitrogène et du chlore ou d'iode se décomposent fait que leur analyse rigoureuse présente des difficultés, et qu'elle n'est pas sans danger. Comme ces composés se réduisent en leurs élémens à une haute température, on pourrait recourir à ce moyen pour déterminer la proportion des corps qui les constituent; mais il est impossible de recueillir bien exactement les produits de la décomposition, parce qu'elle s'accompagne d'une forte explosion. Lorsqu'on traite les combinaisons dont il s'agit par du cuivre et de l'eau, on obtient des combinaisons de cuivre avec du chlore ou avec de l'iode, tandis que du nitrogène est mis en liberté. On peut déterminer avec précision la quantité du chlore ou de l'iode dans les nouveaux composés qui se sont produits, on recueille le gaz nitrogène qui se dégage, et on en évalue le volume.

Manière de séparer le nitrogène du carbone; analyse des combinaisons de cyanogène. — Les combinaisons du carbone et du nitrogène, ou du cyanogène avec d'autres substances sont fort importantes. On peut les analyser en déterminant avec précision la quantité du métal, et calculant celle du cyanogène d'après la perte. La plupart de ces combinaisons se convertissent en chlorures métalliques, avec dégagement de gaz cyanide hydrique, quand on les traite par l'acide hydrochlorique. En déterminant le poids du chlorure métallique qui a été produit, on trouve aisément la composition du cyanure métallique, si ce dernier ne contient pas d'eau de cristallisation.

Si le cyanogène est combiné avec des métaux que le gaz sulfide hydrique précipite complétement de leurs dissolutions, à l'état de sulfures métalliques, on peut avoir recours à ce gaz pour opérer la décomposition, même quand le cyanure est insoluble dans l'eau. Il suffit alors de mêler ce dernier avec de l'eau, et de faire passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur: le métal se trouve ainsi converti en sulfure métallique, et l'on peut en déterminer la quantité. La liqueur séparée du sulfure métallique par la filtration contient de l'acide hydrocyanique.

Veut-on cependant déterminer la quantité du cyanogène immédiatement, on s'y prend pour cela de la manière suivante. On pèse une certaine quantité de cyanure, on le mêle avec une quantité convenable d'oxide cuivrique, et on fait rougir le mélange. Le cyanogène se convertit en gaz carbonique et en gaz nitrogène, de telle sorte que le mélange gazeux contient deux vo-

lumes du premier et un du second. On peut aisément ensuite, d'après le volume de ce mélange gazeux, déterminer la quantité du cyanogène qui était contenu dans la combinaison. Toutes les précautions qu'il faut observer pour arriver à un résultat exact, seront décrites au long dans le chapitre suivant, ce qui me permet de les passer ici sous silence.

Les cyanures métalliques doubles sont produits bien plus souvent que les cyanures métalliques simples, et les combinaisons de ce genre qu'on rencontre le plus fréquemment sont celles des cyanures de fer avec d'autres cyanures. Ce qui en rend l'analyse plus difficile que celle des cyanures métalliques simples, c'est qu'ils résistent bien davantage que ces derniers à la décomposition. Le gaz sulfide hydrique ne les décompose pas, dans la plupart des cas, même lorsqu'ils contiennent des métaux qui, engagés dans d'autres combinaisons, sont complètement précipités de leurs dissolutions par ce réactif, à l'état de sulfures métalliques, et le sulfhydrate ammonique ne précipite pas non plus le fer à l'état de sulfure de fer quand on le met en contact avec des cyanures doubles contenant du cyanure ferreux ou du cyanure ferrique, même avec ceux de ces corps qui sont solubles dans l'eau. D'autres réactifs qui précipitent complètement les métaux d'autres dissolutions, ne parviennent également point à les précipiter lorsqu'ils sont combinés avec du cyanogène. L'acide sulfurique même, quelque concentré qu'il soit, ne les décompose d'une manière complète qu'autant qu'on le fait chauffer avec eux jusqu'à ce que l'excès qu'on a pu mettre de cet acide soit volatilisé; à une température plus basse, il ne fait que les dissoudre sans les décomposer. Quand la décomposition a été effectuée à chaud par l'acide sulfurique, on peut calculer la composition du cyanure d'après la quantité des sulfates qu'on obtient.

Cependant il est un très-grand nombre de cas au moins où l'on parvient à opérer la décomposition de ces cyanures, en prenant un poids déterminé de la combinaison, après l'avoir pulvérisée, la mettant dans un matras, versant dessus de l'acide nitrique fumant, chauffant le tout pendant long-temps, lorsque la première réaction est passée, et ajoutant ensuite de l'acide hydrochlorique. Les métaux qui sont combinés avec le cyanogène se convertissent en oxides. Il est nécessaire de faire digérer très-long-temps l'acide nitrique fumant ou l'eau régale avec la combinaison, si l'on veut obtenir que cette dernière soit complètement décomposée. Lorsqu'on se sert d'acide nitrique fumant, la décomposition est ordinairement accompagnée d'un dégagement de gaz cyanide hydrique. D'après la quantité des oxides métalliques qu'on obtient, on calcule celle des métaux, et ensuite on trouve celle du cyanogène par la perte, si la combinaison ne contenait pas d'eau de cristallisation.

La décomposition des combinaisons du cyanogène peut aussi être effectuée dans beaucoup de cas par l'oxide mercurique. Quand on fait bouillir la dissolution d'une combinaison de ce genre, ou, si elle est insoluble, un mélange de sa poudre et d'eau, avec un excès d'oxide mercurique, celui-ci oxide les métaux combinés avec le cyanogène, tandis que le mercure réduit s'unit avec ce dernier, et produit du cyanure de mercure, qui se dissout. Si la combinaison qu'on a employée contient du cyanure ferreux ou du cyanure ferrique, le fer est converti en oxide ferrique qui se sépare, cependant une longue digestion est nécessaire pour le précipiter complètement. On le réunit sur un filtre, et on le fait rougir; après la calcination, il reste de l'oxide ferrique pur, l'excès de l'oxide mercurique, qui était mêlé avec ce dernier, ayant été volatilisé. Cependant cette méthode d'analyse paraît être celle qu'on doive le moins recommander, parce que l'oxide mercurique ne détermine pas une décomposition complète. Lorsque la combinaison de cyanogène contient du cyanure potassique, il se précipite avec l'oxide ferrique, suivant *L. Gmelin*, (Schweigger's Jahrbuch, Bd. XXXIV, S. 331) de la potasse, qu'on ne peut point parvenir à en séparer par le lavage.

La décomposition des cyanures doubles peut être opérée aussi par la calcination à l'air libre; mais il faut alors les tenir pendant long-temps exposés à une chaleur rouge, surtout lorsqu'ils contiennent du cyanure potassique ou du cyanure sodique. On obtient alors les métaux de la combinaison à l'état d'oxides, qu'on sépare ensuite les uns des autres.

Veut-on déterminer immédiatement la quantité du cyanogène dans ces combinaisons, on peut s'y prendre pour cela de la même manière que s'il s'agissait de cyanures métalliques simples. On en fait rougir une quantité pesée avec de l'oxide cuivrique, puis on détermine la quantité du cyanogène contenu dans la combinaison d'après le mélange gazeux que l'on obtient, et qui est composé d'un volume de gaz nitrogène et de deux volumes de gaz acide carbonique. Si, dans cette opération, on obtient de l'eau, elle existait à l'état d'eau de cristallisation ou d'eau hygroscopique dans la combinaison.

Il est souvent très-facile de déterminer la quantité de l'eau de cristallisation dans ces combinaisons, en les faisant chauffer doucement et déterminant cette quantité d'eau d'après la perte en poids qu'elles éprouvent par là. Il suffit de tenir les combinaisons du cyanure ferreux avec le cyanure potassique ou avec le cyanure sodique, soit dans un endroit chaud, soit sous le récipient de la machine pneumatique, avec de l'acide sulfurique à côté, pour qu'elles perdent toute leur eau de distillation. Celles au contraire du cyanure ferreux avec le cyanure barytique et le cyanure calcique, retiennent opiniâtrement une petite partie

de la tour, dont on ne peut déterminer la quantité qu'en décomposant les combinaisons par le moyen de l'oxide cuivrique.

Quant à ce qui concerne les combinaisons du cyanogène avec l'oxigène et celles que les différens acides de ce corps produisent en s'unissant avec les bases, la meilleure manière de les analyser aussi exactement que possible, consiste également à déterminer la quantité de base qu'elles contiennent. Lorsqu'on veut trouver immédiatement la quantité du cyanogène dans les acides, il faut faire rougir avec de l'oxide cuivrique un poids quelconque du sel, dans lequel on connaît la quantité de la base et par conséquent aussi celle de l'acide. Dans cette opération on doit obtenir un mélange gazeux contenant deux volumes de gaz acide carbonique et un volume de gaz nitrogène; d'après le volume de ce mélange on détermine la quantité du cyanogène. Pour trouver la quantité de la base dans les cyanates, on peut, suivant *Woehler* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. I, S. 117), avoir recours à plusieurs méthodes différentes. On fait passer du gaz chloride hydrique sec sur une quantité pesée du sel, tandis qu'on chauffe ce dernier avec une lampe à esprit-de-vin. L'appareil dont on peut se servir pour cela est représenté Pl. II, fig. 3. Il se forme une grande quantité de gaz acide carbonique et de chlorure ammonique, qui obstruerait l'orifice du tube, s'il était un peu étroit. On chasse le chlorure ammonique en le chauffant, et après le refroidissement de l'appareil, on pèse le chlorure métallique qui s'est produit; son poids fait connaître la quantité de la base.

Comme l'acide cyanique se décompose aisément en ammoniaque et en acide carbonique dans celles de ses combinaisons qui sont solubles dans l'eau, et que les bases se trouvent par là converties en carbonates, on peut aussi, d'après *Woehler*, profiter de cette propriété pour en faire l'analyse. On humecte le sel dans un creuset de platine, on le sèche doucement et on le fait rougir; on réitère plusieurs fois ce traitement, et l'on finit par obtenir, avec dégagement d'ammoniaque, la base du cyanate unie à de l'acide carbonique, à moins qu'elle ne perde ce dernier par l'action de la chaleur rouge.

On peut aussi décomposer par l'acide hydrochlorique les cyanates dissous dans l'eau et ceux qui sont insolubles dans ce menstrue, évaporer le tout jusqu'à siccité, et faire rougir le résidu, pour calculer la composition du sel d'après la quantité de chlorure métallique qu'on obtient. Les bases qui étaient combinées avec l'acide cyanique seraient du reste séparées aussi des sels dissous dans l'eau en suivant les méthodes qui ont été décrites précédemment. A l'égard des cyanates insolubles dans l'eau, il suffit de les dissoudre dans un acide, pour déterminer quantitativement les bases dans la dissolution.

LIII. HYDROGÈNE.

Détermination de l'eau. — La combinaison d'hydrogène et d'oxigène qui constitue l'eau est un corps si répandu, que sa détermination quantitative présente la plus haute importance. On y arrive de plusieurs manières différentes, suivant la nature des corps avec lesquels l'eau est combinée. La méthode qu'on emploie le plus ordinairement pour déterminer l'eau dans des substances, consiste à faire rougir une quantité pesée de ces dernières dans un creuset de platine, ce qui volatilise l'eau; après le refroidissement, on pèse le résidu, et, par la différence des deux poids, on détermine la quantité de l'eau. Cette méthode peut être employée quand la calcination ne fait subir à la substance d'autre altération que la perte de son eau.

C'est ainsi qu'on détermine la quantité de l'eau de cristallisation dans un très-grand nombre de sels. Le creuset dans lequel on a pesé le sel est chauffé très-lentement, après qu'on a mis le couvercle dessus. Plus le sel contient d'eau de cristallisation, plus on doit chauffer lentement, afin qu'il ne puisse pas y avoir de perte déterminée par un effet de projection. Cependant, lorsque la quantité d'eau est si considérable, que le sel entre en fusion à une chaleur peu forte, ce qui arrive, par exemple, à plusieurs sels sodiques, il faut commencer par chauffer très doucement et pendant long-temps ce sel dans un creuset de platine, afin qu'il ne fonde point; après qu'il a perdu ainsi la plus grande partie de son eau, on le chauffe peu à peu avec plus de force; on finit par le faire rougir, et on pèse le creuset.

Si le sel ne se décompose pas, dans le creuset de platine, à la chaleur que produit une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, on le chauffe, dans le creuset de platine, sur la lampe à esprit-de-vin, aussi fortement que possible, parce qu'il est certains sels, par exemple l'arseniate et le phosphate sodiques, qui retiennent avec opiniâtreté de petites quantités d'eau. Cependant il arrive souvent que la calcination, quand elle dure trop long-temps, fait éprouver aux sels une décomposition partielle; tel est, par exemple, le cas d'un grand nombre de sels composés d'acide sulfurique et d'un oxide métallique; la chaleur ne doit s'élever alors que jusqu'à un faible rouge obscur.

Plusieurs sels néanmoins, lorsqu'on les chauffe dans le creuset de platine, même couvert, peuvent, tandis qu'ils perdent leur eau, absorber de l'oxigène ou de l'acide carbonique dans l'air atmosphérique, et passer par là, soit à un degré plus élevé d'oxidation, soit à l'état de carbonates. Le premier cas a lieu, par exemple, quand on traite de cette manière des sels ferreux qui contiennent de l'eau; l'autre est celui de plusieurs sous-sels. S'agit-il d'enlever leur eau à ces substances salines, on les introduit

dans une petite cornue, afin qu'elles soient à l'abri du contact de l'air pendant la calcination.

On procède alors de la manière suivante : On commence par souffler un tube de verre en boule, de manière à produire un petit matras. Il est nécessaire de prendre pour cela un tube de verre fort, afin que la boule ne se ramollisse point à la première impression de la chaleur. Après avoir pesé le matras, on y introduit autant de la substance contenant de l'eau qu'on en veut examiner, et, avec la barbe d'une plume, on détache toutes les particules qui auraient pu rester adhérentes au verre, puis on le pèse de nouveau, et l'on voit ainsi sur combien de substance on va opérer. Cela fait, on effile le tube du matras, à un pouce environ de la boule, et en même temps on le courbe, de manière à produire une petite cornue, que l'on pèse encore. On chauffe alors peu à peu la panse de cette cornue jusqu'au rouge, et on porte la chaleur aussi loin que le verre peut la supporter. Avec la flamme d'une petite lampe à esprit-de-vin, on chasse complètement l'eau du col de la cornue. Lorsqu'il ne se condense plus de vapeurs aqueuses dans le col de la cornue, on soude l'extrémité de ce col, à la flamme d'une petite lampe à esprit-de-vin, tout en continuant à faire rougir la panse, et en ayant soin qu'il ne se perde point de verre. On laisse ensuite le tout refroidir complétement, puis on coupe soigneusement la pointe avec une lime, et on pèse la cornue avec cette pointe. La différence en poids indique la quantité d'eau qui existait dans la substance. Comme on a laissé refroidir la combinaison à l'abri du contact de l'air, elle ne peut avoir absorbé ni oxigène ni acide carbonique. Mais l'extrémité effilée de la cornue ayant été soudée tandis que celle-ci était rouge, l'air contenu dans le vase est très-raréfié, de sorte que, si l'on ne coupait pas cette extrémité avec une lime, on obtiendrait une perte en poids plus considérable, et par conséquent on serait conduit à admettre dans la substance une plus grande quantité d'eau qu'elle n'en contient réellement. Il est donc nécessaire de laisser la cornue se remplir d'air, qui, le plus souvent, ne peut altérer la substance qu'après le refroidissement complet.

Plusieurs sels qui contiennent de l'eau de cristallisation et dont les bases appartiennent aux faibles, perdent, lorsqu'ils sont échauffés par la lampe à esprit-de-vin, non-seulement leur eau de cristallisation, mais encore une partie, et souvent la totalité de leur acide ; tels sont, par exemple, le sulfate aluminique, le sulfate ferrique, etc. Lorsqu'on en détermine quantitativement la base et l'acide, on trouve la quantité de l'eau de cristallisation par la perte. Cependant on peut déterminer directement le poids de cette dernière, en pulvérisant le sel, mêlant une quantité pesée de la poudre avec un grand excès, environ quatre à six fois son poids, d'oxide plombique récemment rougi au feu et pesé scrupuleusement, introduisant le mélange dans un creuset de platine, le recouvrant avec le même oxide et le calcinant d'abord faiblement, ensuite assez fortement pour que l'oxide plombique approche de son point de fusion. La perte en poids représente la quantité de l'eau.

Cependant la détermination parfaitement exacte de l'eau de cristallisation des sels présente les plus grandes difficultés. Outre l'eau de cristallisation, qui s'y trouve à l'état de combinaison chimique, tous les sels, quand ils ont cristallisé au sein de dissolutions aqueuses, contiennent encore de l'eau incarcérée mécaniquement et dont la quantité est plus ou moins grande, suivant le volume plus ou moins considérable des cristaux. Cette eau provient de l'eau-mère engagée dans les pores du cristal. Sa quantité s'élève souvent à plusieurs centièmes dans de gros cristaux, elle ne va ordinairement qu'à un demi pour cent dans ceux qui sont très-petits. On peut dépouiller le sel de la plus grande partie de cette eau, en le pulvérisant et le laissant exposé, sur du papier gris, à une température de trente à quarante degrés. Cependant, si les sels sont enclins à s'effleurir, comme il arrive à beaucoup de sels sodiques, il faut les examiner aussitôt après les avoir réduits en poudre, afin qu'ils ne perdent point aussi une certaine quantité de l'eau qui s'y trouve à l'état de combinaison chimique. Si le sel a de la tendance à tomber en déliquescence, on le fait sécher en l'étalant entre plusieurs feuilles de papier gris, qu'on soumet à l'action d'une presse, et renouvelant le papier jusqu'à ce qu'il ne devienne plus humide, après quoi on met promptement le sel en expérience.

Un très grand nombre de sels n'ont point d'eau de cristallisation, mais contiennent de l'eau mécaniquement engagée, lorsqu'ils ont cristallisé dans une dissolution aqueuse. Si la calcination ne les détruit point, on peut, avant de les examiner plus amplement, les débarrasser de cette eau en les faisant rougir. Si, au contraire, ils se décomposent par la calcination, comme les nitrates anhydres, il faut se borner à les chauffer fortement, afin de chasser l'eau qu'ils tiennent emprisonnée. Mais ordinairement, lorsqu'on chauffe ces sels, ils décrépitent avec beaucoup de violence, surtout si leurs cristaux sont volumineux, de manière qu'on en perd beaucoup, à moins qu'on ne les fasse rougir dans un creuset bien couvert. Cependant la décrépitation est bien moins vive lorsque, avant de chauffer le sel, on le réduit en poudre aussi fine que possible, qu'on laisse quelque temps dans un endroit où la température soit modérée.

Quelques sels qui contiennent de l'eau de cristallisation perdent aussi, et avec décrépitation, leur eau mécaniquement engagée, lorsqu'on les chauffe. Il n'y a néanmoins dans ce cas que ceux qui contiennent peu d'eau de cris-

tallisation, comme, par exemple, le bisulfate potassique, ou ceux de l'existence desquels cette eau est une condition, de sorte qu'ils se décomposent lorsqu'on la leur enlève par la chaleur, ce qui arrive, par exemple, à l'hypophosphite calcique.

Beaucoup de sels qui contiennent de l'eau de cristallisation se décomposent dès l'instant même où ils commencent à rougir, de sorte qu'on ne peut point déduire la quantité d'eau qu'ils renferment de la perte en poids que leur fait éprouver l'action d'une forte chaleur. Cependant quelques-uns de ces sels, comme, par exemple, les nitrates, peuvent être totalement dépouillés de leur eau, quand on les chauffe de manière à ce que la chaleur n'aille point jusqu'au rouge; l'acide ne se décompose point sous l'influence de cette température.

D'autres sels, au contraire, ceux surtout dans lesquels les bases sont unies à des acides organiques, ne peuvent point être chauffés jusqu'à un degré sans subir une décomposition. Ceux-là doivent être réduits en poudre très-fine, et placés sous le récipient d'une machine pneumatique, ayant de l'acide sulfurique à côté d'eux : on fait ensuite le vide ; après qu'ils ont demeuré quelque temps sous le récipient, on les pèse, et, d'après la diminution que leur poids a éprouvée, on détermine la quantité d'eau qu'ils ont perdue. On les met alors de nouveau sous le récipient de la machine pneumatique, et on les y laisse encore quelque temps dans le vide, avec de l'acide sulfurique auprès d'eux ; puis on les pèse une seconde fois. Si le résultat de la première pesée s'accorde avec celui de la seconde, on conclut de là que le sel avait déjà perdu toute son eau dès la première fois, si, au contraire, les deux pesées ne coïncident point ensemble, on remet le sel une troisième fois dans le vide, avec de l'acide sulfurique, et on répète l'opération jusqu'à ce qu'il y ait accord parfait entre les deux dernières pesées. La perte en poids est due alors à de l'eau.

Cependant quelques-uns de ces sels retiennent leur eau de cristallisation, du moins en partie, avec une telle opiniâtreté, qu'on ne peut point parvenir ainsi les en dépouiller. On est alors obligé, dans beaucoup de cas, d'adopter la marche suivante pour déterminer la quantité de cette eau de cristallisation. On pèse une certaine quantité du sel ; on le réduit en poudre fine, et on l'introduit dans un vase, que l'on place lui-même dans une capsule pleine de sable chaud. La température du sable doit n'être pas assez élevée pour décomposer le sel. On met ensuite la capsule, et, à côté d'elle, de l'acide sulfurique, sous le récipient d'une machine pneumatique, où l'on fait rapidement le vide. Au bout d'un certain laps de temps, on pèse le sel, et on le remet de même sous le récipient. Quelque temps après, on le pèse encore, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que les deux dernières pesées coïncident l'une avec l'autre.

Il y a beaucoup de substances dont on ne peut chasser l'eau que par l'action d'une chaleur long-temps soutenue; mais dans ce cas et surtout lorsqu'on opère sur des substances organiques, il ne faut pas trop élever la température. Si ces matières ont une grande tendance à réabsorber de l'eau pendant la pesée, le mieux est d'employer l'appareil suivant (fig. 18, pl. I) qui est dû à *Liebig* (*Poggendorff's* Annalen. Bd. XXVI, S. 679). Le tube A est destiné à contenir le corps pulvérisé. Il a d'abord été pesé à vide et ensuite avec le corps à explorer. Au moyen de bouchons de liége, on l'adapte d'un côté à un tube de verre C, et de l'autre côté à un tube D rempli de chlorure calcique et réuni à un grand vase plein d'eau et susceptible d'être vidé par un siphon F. On introduit le tube A dans le vase de fer B qui contient un bain d'eau ou d'une dissolution concentrée de chlorure calcique dont la température peut être élevée depuis 80 à 125°. En faisant écouler l'eau par le siphon E, on renouvelle l'air dans l'appareil A. Ce moyen joint à la haute température permet de délivrer promptement le corps proposé de la totalité de son eau, surtout lorsqu'on fait communiquer le tube C avec un tube rempli de chlorure calcique.

On peut substituer une petite machine pneumatique au vase à eau.

La détermination de l'eau de cristallisation dans les sels de l'existence desquels elle est une condition essentielle, et qui, lorsqu'on les chauffe, se décomposent avant de la perdre, présente beaucoup de difficultés. C'est ordinairement d'après les produits de la décomposition qu'on détermine la quantité de l'eau. Cependant on ne peut point établir de règles générales à cet égard, parce que les méthodes auxquelles il est nécessaire de recourir varient suivant la nature des principes constituants du sel. Tous les phosphites et hypophosphites, par exemple, appartiennent à cette catégorie. J'ai déjà indiqué précédemment, p. 357, comment on doit s'y prendre pour déterminer la quantité d'eau qu'ils contiennent.

Dans beaucoup d'autres sels contenant de l'eau nécessaire à leur existence, la quantité de cette eau peut être évaluée en prenant un poids quelconque du sel, le faisant rougir, comme il sera indiqué plus loin, avec un excès d'oxide calcique, et déterminant la quantité d'eau qu'on obtient de cette manière. Si, indépendamment de l'eau, la combinaison contient encore de l'hydrogène, ce dernier corps a été converti tout entier en eau, de sorte que de la totalité de l'eau qu'on obtient il faut déduire celle qui a été produite par cette dernière voie.

Ce ne sont pas seulement les sels qui contiennent de l'eau ; il y en a aussi dans la plupart des acides. Mais, presque toujours elle est si intimement combinée avec ces derniers, qu'on ne peut point l'en séparer à une chaleur par l'action de laquelle elle se volatiliserait sans peine

en toute autre circonstance. Dans ces acides aqueux, l'eau tient la place d'une base, et la plupart du temps, elle contient la même quantité d'oxigène que la base avec laquelle l'acide forme un sel neutre. C'est pourquoi, pour en déterminer la quantité, on prend un poids quelconque de l'acide aqueux, et on le sature par une base qui forme avec lui un sel anhydre, la base s'unit avec lui, et on sépare l'eau. On détermine alors le poids du sel anhydre qu'on a obtenu, et si l'on connaît la quantité de base qui a été employée, on n'a plus besoin, pour savoir combien l'acide contenait d'eau, que de déduire le poids du sel anhydre de la somme des poids de la base et de l'acide aqueux.

L'oxide plombique récemment rougi au feu, est la base qu'on emploie de préférence, dans la plupart des cas, quand on a recours à cette méthode. Il y est mieux approprié que les terres et les alcalis, parce qu'il n'attire pas rapidement l'acide carbonique. On pèse une certaine quantité de l'acide aqueux, on le dissout dans l'eau, et l'on y ajoute de l'oxide plombique en excès, on évapore ensuite le tout jusqu'à siccité, et on calcine le résidu, quand on peut le faire sans décomposer l'acide du sel plombique. Si, au contraire, l'acide est décomposable par la calcination, on laisse le résidu pendant long-temps dans un endroit chaud, afin que toute l'eau s'en évapore. Ce que ensuite le mélange calciné ou séché du sel plombique et de l'excès d'oxide plombique pèse de moins que l'acide aqueux et l'oxide plombique qu'on a employés, consiste en eau qui était combinée avec l'acide.

Si l'acide aqueux forme avec une base une combinaison neutre et anhydre qui soit absolument insoluble, il suffit de mêler ensemble la dissolution dans l'eau d'un poids connu de l'acide aqueux et celle d'un sel de cette base, pour trouver, d'après la quantité de sel neutre insoluble qu'on obtient, celle d'eau qui existait dans l'acide. Cependant les diverses combinaisons de l'acide sulfurique avec l'eau sont les seules dans lesquelles on puisse déterminer ainsi la proportion de cette dernière. On dissout un poids quelconque de l'acide aqueux dans beaucoup d'eau, et l'on ajoute à la liqueur une dissolution de chlorure barytique. D'après la quantité de sulfate barytique qu'on obtient, on calcule la quantité de l'acide sulfurique, après quoi, il est facile de trouver celle de l'eau avec laquelle cet acide était combiné auparavant.

D'autres acides encore, par exemple, l'acide phosphorique, l'acide arsenique, etc., donnent des sels insolubles dans l'eau en se combinant avec des bases; mais on ne peut cependant pas employer ce procédé pour trouver la quantité d'eau qu'ils contiennent, car ils forment avec une même base plusieurs sels insolubles dans l'eau, dont le neutre se précipite rarement pur, mais très-souvent mêlé avec des sous-sels, lors même que l'acide dissous a été neutralisé exactement par l'ammoniaque. Il faudrait donc alors recourir à une analyse spéciale pour déterminer la quantité de base existante dans le précipité qui s'est formé. Mais cette analyse présente encore plus de difficultés, et toujours on obtient un résultat fort inexact, parce qu'il arrive souvent que la combinaison produite n'est point absolument insoluble dans l'eau. Le mieux est donc de déterminer la quantité d'eau contenue dans ces acides par le moyen de l'oxide plombique, en suivant la méthode décrite précédemment, et qui a déjà été indiquée aussi p. 223 et p. 248.

Lorsqu'on veut déterminer la quantité d'eau que contient un acide aqueux qui est à l'état solide, il suffit d'en prendre un poids quelconque, de le mêler avec un poids connu d'oxide plombique récemment calciné, et de chauffer le tout jusqu'au rouge, si la combinaison qui résulte de là ne se décompose point à cette température. La quantité d'eau se déduit alors de la perte qu'a subie le poids. Si l'acide forme avec l'oxide plombique une combinaison très-fusible, ce qui arrive fort souvent, on n'a qu'à mettre l'oxide plombique sur l'acide dans un creuset de platine, et à chauffer ensuite le tout avec ménagement. Lorsque le sel plombique qui résulte de la réaction se décompose un peu par la calcination à l'air, il faut faire l'expérience dans une cornue, en ayant soin de ne pas donner une chaleur trop forte, de peur que l'oxide plombique n'attaque le verre.

Plusieurs bases contiennent aussi de l'eau à l'état de combinaison chimique, qu'on ne peut enlever à beaucoup d'entre elles que par une forte chaleur, et dont la chaleur même la plus forte est incapable de dépouiller quelques-unes, par exemple, la potasse et de la soude. On trouve la quantité d'eau que ces dernières renferment, en dissolvant un poids connu de la base dans un peu d'eau, et saturant ensuite la dissolution avec un acide capable de former avec cette base un sel neutre, que la calcination ne décompose point, et dont il soit facile de chasser l'excès d'acide. On peut se servir pour cela de l'acide sulfurique, ou mieux encore de l'acide hydrochlorique, parce que l'excès d'acide sulfurique est beaucoup plus difficile à dégager exactement du sulfate potassique ou sodique, que celui de l'acide hydrochlorique du chlorure potassique ou sodique. D'après la quantité qu'on obtient de sulfate alcalin neutre et anhydre ou de chlorure alcalin, on calcule la quantité de l'alcali sec, et on trouve ainsi la quantité d'eau avec laquelle celui-ci était combiné auparavant.

Il n'est guère possible d'indiquer d'autres méthodes générales pour déterminer la quantité d'eau que contiennent les diverses combinaisons. Cependant j'ai fait connaître précédemment les méthodes particulières qu'il faut employer pour déterminer cette quantité d'eau dans des substances composées, lorsqu'on ne peut point y arriver par le procédé ordinaire.

c'est-à-dire en faisant chauffer le corps.

Analyse des eaux minérales. — Le grand emploi qu'on fait des eaux minérales en médecine donne beaucoup d'importance à leur analyse quantitative. J'ai déjà fait connaître, dans la première partie de cet ouvrage, quelles sont les substances qu'on y a trouvées jusqu'ici et auxquelles on doit plus particulièrement avoir égard. La marche à suivre dans l'analyse des eaux minérales est donc fort souvent la même, quand elles ne contiennent pas de principes constituans différens de ceux qu'on y rencontre ordinairement.

Les eaux des sources salées, des puits, des sources ordinaires et de la mer sont soumises à peu près au même mode d'analyse qu'on est dans l'usage de suivre à l'égard de plusieurs eaux minérales.

Les eaux minérales qu'on se propose d'analyser contiennent souvent beaucoup de substances volatiles, qui, lorsqu'on les laisse exposées long-temps à l'air, se dissipent tantôt sans avoir subi de décomposition, comme le gaz acide carbonique, tantôt après avoir été décomposées par l'air, comme le gaz sulfide hydrique. L'acide carbonique abonde à tel point dans certaines eaux minérales, que quand on conserve celles-ci dans des bouteilles bien bouchées, une partie du liquide s'échappe et se perd dès qu'on enlève les bouchons. Pour déterminer la quantité des substances gazeuses que ces eaux contiennent, on suit une méthode particulière, dont il sera parlé plus loin.

Il y a un grand nombre d'eaux minérales où les substances gazeuses libres sont en quantité extrêmement faible et souvent aussi peu considérable que celle d'air dont l'eau se charge quand on l'a laissée exposée long-temps. On ne tient ordinairement pas compte de ces gaz dans leur analyse quantitative. Ici se rangent l'eau de puits, l'eau des sources salées, et l'eau de mer, qui toutes sont restées pendant long-temps en contact avec l'air. On ne détermine, dans celle-là, que la quantité des principes fixes, et, pour y parvenir, on suit la même marche que quand il s'agit d'analyser des eaux minérales contenant beaucoup de substances gazeuses libres.

Analyse des eaux minérales (dites alcalines) qui, outre de l'acide carbonique libre, tiennent en dissolution beaucoup de carbonates alcalins et terreux. Détermination des principes fixes de l'eau minérale. — Afin de pouvoir, sans beaucoup d'embarras, mesurer exactement la quantité d'eau minérale destinée à l'analyse, on se sert d'un flacon garni d'un bon bouchon usé à l'émeri, dont la capacité est bien connue, et qu'on sait contenir tant d'eau distillée, à une certaine température, lorsque le bouchon est posé de manière à ce qu'il ne reste pas de bulle d'air. On remplit ce flacon avec l'eau minérale qu'on veut examiner, et on le pèse. Par là on apprend quelle est sa pesanteur spécifique. On emploie le même flacon pendant toute la durée du travail, non seulement pour découvrir les quantités de principes fixes que contient le volume d'eau minérale sur lequel on opère, mais encore pour déterminer à part l'un ou l'autre des principes de cette eau dans une quantité connue de liquide, lorsqu'on en a beaucoup à sa disposition.

Si l'eau minérale contient beaucoup d'acide carbonique, avant d'en déterminer la pesanteur spécifique, on la laisse reposer dans un vaisseau ouvert, jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus de bulles sur la paroi interne du vase. Souvent il se forme en même temps un précipité dû principalement à de l'oxide ferrique qui était tenu en dissolution dans l'eau par l'acide carbonique libre. Cette précaution est nécessaire, et elle doit être observée relativement à toutes les quantités de l'eau minérale qu'on se propose de faire servir à la recherche des principes constituans fixes.

a.) On évapore jusqu'à siccité, avec ménagement, le contenu d'un ou plusieurs flacons. Le mieux est d'exécuter cette opération dans une capsule de platine qui ait été tarée, et à défaut de laquelle on en prend une de porcelaine ou de verre. L'évaporation doit être faite à une très-douce chaleur, sans que l'eau bouille jamais. Il faut aussi avoir soin, comme dans toutes les évaporations semblables, de couvrir la capsule avec du papier gris, afin qu'il ne puisse pas tomber de poussière dans l'eau. Après la dessiccation, on pousse peu à peu le feu sous la capsule, jusqu'à ce qu'enfin le fond de celle-ci rougisse légèrement. Après l'avoir pesée de nouveau, on sait combien une quantité donnée de l'eau minérale contient de principes fixes.

La plupart des eaux minérales tiennent en dissolution des quantités plus ou moins considérables de substances organiques, qui sont cause que les principes fixes de l'eau brunissent ou noircissent quand on les chauffe avec force. Il n'est pas possible de déterminer avec exactitude la quantité de matière organique contenue dans l'eau minérale. Si l'on n'évapore cette dernière que jusqu'au point où la chaleur n'a pas encore détruit la matière organique, la propriété hygroscopique de celle-ci rend difficile la détermination de la quantité des principes fixes. Il vaut donc mieux chauffer le résidu fixe à l'air, jusqu'à ce que la matière organique y soit presque entièrement détruite, si elle n'est point trop abondante, ou si l'on n'a aucun intérêt particulier à en connaître exactement la nature. Lorsque cette matière est en trop grande quantité dans l'eau minérale, on a souvent de la peine à la détruire par la chaleur, et il peut arriver que, pendant qu'on la brûle, quelques-uns des principes inorganiques de l'eau se décomposent aussi.

Quand l'eau minérale contient très-peu de substances fixes, et qu'on est par conséquent obligé d'en évaporer beaucoup dans une grande

capsule dont on ne peut faire la tare, on se voit souvent dans la nécessité de renoncer à déterminer la quantité de ces principes fixes, parce qu'il est très-difficile de les reporter d'une grande capsule dans un petit creuset de platine, attendu que certains d'entre eux se collent avec force, pendant l'évaporation, aux parois du vase, d'où l'on ne peut plus parvenir à les détacher.

Dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'évaporer l'eau minérale jusqu'à siccité, on l'évapore seulement jusqu'à ce que les sels solubles puissent cristalliser.

b) On traite ensuite par l'eau les substances fixes qu'on a pesées, ou la masse qui n'a point été complétement desséchée. Les substances insolubles dans l'eau sont recueillies et lavées sur un filtre aussi petit que possible et pesé. On les fait ensuite sécher du mieux qu'on peut, et on les pèse. Elles consistent surtout en acide silicique et en carbonates terreux et ferrique, qui ordinairement étaient dissous dans l'eau à l'état de bicarbonates; quelquefois aussi elles contiennent en outre de l'acide phosphorique et même des combinaisons de fluor. Si les principes fixes ont été trop fortement calcinés après l'évaporation de l'eau, le carbonate magnésique peut avoir perdu son acide carbonique.

c) S'il s'agit d'une analyse rigoureuse, la dissolution des sels solubles dans l'eau peut être évaporée de nouveau jusqu'à siccité, et le résidu calciné. On ne pratique cette opération que dans l'unique vue d'en déterminer le poids d'une manière immédiate, et non d'après le déficit qu'on trouve après avoir pesé les sels insolubles.

Après la pesée, on redissout les sels dans de l'eau. Il arrive quelquefois que celle-ci laisse un très-petit résidu, qui est ordinairement de la magnésie, dont on détermine le poids.

La liqueur est ensuite sursaturée avec ménagement par l'acide acétique, puis évaporée de nouveau jusqu'à siccité. Si le sel alcalin avait dissous un peu d'acide silicique, celui-ci reste; dans le cas contraire, on obtient une dissolution claire.

La liqueur séparée de l'acide silicique par la filtration ne contient ordinairement pas d'autres acides que de l'acide sulfurique et de l'acide hydrochlorique, la saturation avec l'acide acétique a chassé l'acide carbonique qui se trouvait dans les sels solubles.

On verse dans la liqueur une dissolution d'acétate ou de nitrate barytique, après y avoir ajouté de l'acide acétique ou de l'acide nitrique libre. Le sulfate barytique qu'on obtient est rougi au feu et pesé, puis on calcule, d'après sa quantité, celle de l'acide sulfurique qui existait dans l'eau minérale. C'est là tout ce que cette dernière en contenait, lorsqu'il ne trouvera de carbonate alcalin parmi ses sels solubles.

On prend alors la liqueur qui a été séparée du sulfate barytique par la filtration, et on y ajoute une dissolution de nitrate argentique, afin de précipiter l'acide hydrochlorique à l'état de chlorure argentique, dont on détermine exactement la quantité. Ce sel renferme la totalité du chlore existant dans l'eau minérale. Si cette dernière contient une combinaison d'iode, de l'iodure argentique se précipite avec le chlorure argentique. On peut, dans les analyses des eaux minérales, se servir d'ammoniaque pour le séparer de celui-ci. S'il y a une combinaison de brome, il se précipite aussi du bromure argentique.

Comme il importe de fixer avec beaucoup de précision la proportion de l'acide sulfurique et de l'acide hydrochlorique, on fait bien, quand on peut se procurer beaucoup d'eau minérale, de prendre d'autres quantités de cette eau pour déterminer ces deux acides. On en destine, à la détermination de l'acide sulfurique, un volume égal à la capacité du flacon dont j'ai parlé plus haut. On ajoute de l'acide hydrochlorique à l'eau, et l'on y verse une dissolution de chlorure barytique, afin de précipiter l'acide sulfurique à l'état de sulfate barytique. Il n'est pas nécessaire de déterminer ainsi l'acide sulfurique à part, lorsque l'eau minérale contient un peu de phosphate alcalin parmi ses sels solubles, car, ainsi qu'on le verra plus loin, la détermination de l'acide sulfurique peut être faite d'une manière exacte en même temps que celle de l'acide phosphorique.

Un autre volume d'eau minérale, égal à la capacité du flacon, est rendu acide par une addition d'acide nitrique, après quoi on y verse une dissolution de nitrate argentique, pour déterminer l'acide hydrochlorique.

d) La base des acides, dans les sels solubles, est ordinairement de la soude. Cependant il peut y avoir aussi dans l'eau minérale de la potasse et même de la lithine. De très-petites quantités d'acide phosphorique peuvent même être combinées avec ces alcalis, quoique, dans le cas d'existence de la lithine, et surtout de la chaux, elles puissent être presque impondérables.

On prend un autre volume déterminé de l'eau minérale, qui sert à préparer une nouvelle quantité de principes fixes, et l'on traite ceux-ci comme il a été dit précédemment (en *b*), afin de séparer les sels solubles de ceux qui sont insolubles. La dissolution des premiers est sursaturée au moyen de l'acide hydrochlorique, et, pour en séparer l'acide sulfurique, on y verse une dissolution de chlorure barytique. Le sulfate barytique ainsi obtenu peut être déterminé d'après son poids, afin de confirmer les résultats fournis par des analyses antérieures. La liqueur qu'on en a séparée par filtration est soumise à l'évaporation, pour la réduire à un moindre volume, après quoi, on la met dans un flacon susceptible d'être bouché, et on la sursature légèrement avec de l'ammoniaque. S'il s'y trouve une petite quantité d'acide phosphorique, celui-ci sera, au bout de quelque temps, précipité à l'état de phosphate

barytique, dans la liqueur garantie du contact de l'air, on réunit ce sel sur un filtre, autant que possible à l'abri de l'air, et l'on en détermine le poids, s'il n'est point en trop petite quantité pour s'y opposer. Lors même qu'on peut le peser, la quantité en est trop faible pour permettre d'y déterminer l'acide phosphorique d'après la méthode qui a été indiquée p. 253. On peut le considérer comme du sous-phosphate barytique intermédiaire (phosphate à quatre cinquièmes d'acide), et calculer, d'après cette donnée, l'acide phosphorique qu'il contient.

La liqueur séparée par la filtration du phosphate barytique, quand on en a trouvé, est mêlée avec un excès d'une dissolution de carbonate ammoniacal, afin d'éliminer la baryte, et après avoir réuni le carbonate barytique sur un filtre, on évapore cette liqueur jusqu'à siccité. On fait alors rougir le résidu sec, pour dégager le chlorure ammonique. Ce résidu consiste en chlorure sodique, mais il peut aussi contenir du chlorure potassique et même du chlorure lithique. On dissout le sel calciné dans de l'eau, on ajoute à la dissolution une dissolution de chlorure platinique ou de chlorure sodico-platinique, on évapore le tout jusqu'à siccité, à une très douce chaleur, et on dissout le résidu dans de l'alcool à 0,84 de pesanteur spécifique. Si l'eau minérale contenait de la potasse, il reste du chlorure potassico-platinique non dissous, d'après la quantité duquel on détermine celle du chlorure potassique. En défalquant cette quantité de celle du chlorure sodique, on détermine exactement cette dernière, s'il n'y a pas eu en même temps du chlorure lithique.

e. Si l'on soupçonne de la lithine dans l'eau minérale, ou si l'analyse qualitative en a déjà fait découvrir, comme la quantité en est toujours assez insignifiante, il faut consacrer à sa détermination la totalité des sels solubles provenant du résidu sec d'un grand volume d'eau, dont on connaît le poids. A la dissolution de ces sels on ajoute une dissolution de phosphate sodique, avec un peu de carbonate sodique libre, on évapore le tout jusqu'à siccité, et on obtient le phosphate sodico-lithique de la manière qui a été indiquée précédemment (p. 226). On calcule à combien de chlorure lithique il correspond, et on retranche la quantité trouvée du poids du chlorure sodique obtenu.

Lorsqu'on a déterminé la quantité de soude, ainsi que les petites quantités de potasse et de lithine, quand, d'un autre côté, on sait combien l'eau minérale contient d'acide sulfurique et d'acide hydrochlorique, on calcule d'après cela la quantité du sulfate et du chlorure sodiques, puis, d'après la perte, on trouve celle de l'acide carbonique ou du carbonate sodique. La petite quantité de potasse peut être calculée comme sulfate potassique, et celle de lithine comme carbonate lithique, mais il y a jusqu'à un certain point de l'arbitraire à agir ainsi, car c'est admettre que, dans le mélange salin, les plus fortes bases sont combinées avec les plus forts acides.

f. Il reste encore à décrire la marche qu'on doit suivre pour analyser les principes constituans de l'eau minérale qui ont refusé de se dissoudre dans l'eau par laquelle on a traité le résidu de l'évaporation de cette dernière. On les dissout dans de l'acide nitrique, et on évapore la dissolution jusqu'à siccité. L'opération doit être faite dans un creuset de platine, qu'on couvre avec une plaque de verre pendant l'évaporation. S'il existe une combinaison de fluor, on trouve le verre un peu attaqué, surtout en passant l'haleine dessus. C'est ce qui a lieu principalement lorsqu'on fait sécher sur la plaque de verre les gouttes qui s'y déposent. Quand le verre n'est point attaqué ainsi, on peut compter sur l'absence de toute combinaison de fluor.

La masse saline desséchée est ensuite humectée avec de l'acide nitrique, et une demi-heure après on verse de l'eau dessus. Celle-ci laisse, sans le dissoudre, de l'acide silicique, dont on détermine le poids.

g. La dissolution nitrique séparée de l'acide silicique par la filtration, est ensuite sursaturée avec de l'ammoniaque pure. Le précipité plus ou moins considérable qui résulte de là est filtré rapidement, et autant que possible à l'abri du contact de l'air.

h. Prenant alors la liqueur qui a été séparée de ce précipité, on en précipite par l'oxalate ammonique la chaux, qui peut contenir quelquefois une trace d'oxide de manganèse, lorsque ce corps n'existe pas en trop petite quantité dans l'eau minérale (p. 232). L'oxalate calcique est converti en carbonate calcique, de la manière qui a été indiquée p. 230. La quantité d'oxide de manganèse est ordinairement si peu considérable dans le précipité d'oxalate calcique, qu'après avoir dissous le carbonate calcique dans de l'acide hydrochlorique, on peut à peine le séparer de la chaux par le moyen du sulfhydrate ammonique.

La chaux précipitée peut souvent contenir encore de la strontiane. Après avoir pesé le carbonate calcique, on le dissout dans de l'acide nitrique, et l'on en sépare la strontiane, qui s'y trouve ordinairement en très petite quantité, par les moyens qui ont été indiqués p. 230. Il est nécessaire d'examiner la strontiane qu'on obtient, pour voir si elle contient de la chaux.

i. La liqueur séparée de l'oxalate calcique par la filtration contient la plus grande partie de la magnésie existante dans l'eau minérale. Comme il ne s'y trouve d'autre acide que de l'acide nitrique, on peut l'évaporer jusqu'à siccité, et calciner fortement le résidu sec, afin d'obtenir la magnésie. Il ne serait pas possible d'agir ainsi dans le cas où, au lieu d'acide nitrique, on aurait employé du chlorure ammonique pour dissoudre le résidu insoluble. On pèse la magnésie cal-

cinée. Ordinairement elle contient encore un peu de carbonate sodique, celui-ci formant, avec le carbonate magnésique, un sel double très-peu soluble, qui se décompose par la calcination, quand la magnésie perd son acide carbonique. Par la même raison aussi, on trouve souvent un peu de magnésie en redissolvant les sels solubles dans l'eau, ainsi qu'il a été dit plus haut (en *c*).

On traite le résidu calciné par de l'eau, qui dissout le carbonate sodique, dont on évapore la dissolution jusqu'à siccité, afin de déterminer la quantité de ce sel. Il faut le saturer avec de l'acide hydrochlorique, pour voir s'il ne se produit pas par là une petite quantité d'un sel déliquescent, ce qui annoncerait la présence de la magnésie dans le carbonate sodique.

La magnésie calcinée peut contenir encore un peu d'oxide de manganèse. Après l'avoir dissoute dans de l'acide hydrochlorique, qui laisse souvent une trace d'acide silicique, et avoir saturé la dissolution avec de l'ammoniaque, on doit chercher à précipiter cet oxide, sous la forme de sulfure manganeux, au moyen du sulfhydrate ammonique. Il suffit ensuite de calciner fortement la petite quantité de sulfure qu'on obtient, et de calculer le résidu comme oxide mangano-manganique. C'est ce n'est qu'après en avoir déduit le poids de celui du carbonate sodique obtenu, qu'on obtient celui de la magnésie.

Pour se convaincre mieux encore que la quantité de magnésie qu'on a obtenue est exacte, on peut prendre la liqueur séparée du sulfure manganeux par la filtration et, après y avoir détruit l'excès de sulfhydrate ammonique par l'acide hydrochlorique, en précipiter la magnésie dissoute au moyen du phosphate sodique, avec addition d'un peu d'ammoniaque.

h, Le précipité que l'ammoniaque a fait naître (en *g*) dans la dissolution nitrique des terres, est dissous dans de l'acide hydrochlorique. Cette dissolution renferme, à l'état d'oxide ferrique, la totalité de l'oxide ferreux existant dans l'eau minérale. Souvent encore elle contient de petites quantités d'alumine et d'acide phosphorique, et même aussi, quand ce dernier est un peu abondant, de la chaux, avec un peu de magnésie, en proportion d'autant plus considérable, que la liqueur qui a été séparée de l'acide silicique par la filtration était moins acide.

La dissolution hydrochlorique est sursaturée avec une dissolution de potasse pure, avec laquelle on la fait ensuite bouillir. Le précipité d'oxide ferrique qu'on obtient de cette manière, est dissous dans de l'acide hydrochlorique, et, après la saturation de la dissolution avec de l'ammoniaque, précipité par le sulfhydrate ammonique. Le sulfure de fer qui résulte de là, et qui peut contenir un peu de sulfure manganeux, est traité ainsi qu'il a été dit p. 283. On emploie les moyens connus pour séparer du fer la petite quantité de manganèse.

La liqueur séparée du sulfure de fer, et qui peut contenir un peu d'acide phosphorique, avec des traces d'autres substances, est sursaturée légèrement avec de l'acide hydrochlorique, pour détruire le sulfhydrate ammonique qui s'y trouve, et filtrée ensuite, après la séparation du soufre. L'ammoniaque peut produire, dans la dissolution hydrochlorique filtrée, un très-léger précipité, qui consiste principalement en phosphates calcique et magnésique.

La liqueur alcaline de laquelle on a séparé l'oxide ferrique, est sursaturée avec de l'acide hydrochlorique. On la laisse ensuite reposer pendant quelque temps, et on la chauffe, afin que tout l'acide carbonique s'en dégage. L'ammoniaque peut alors y déterminer un faible précipité, qui peut contenir de l'alumine et de l'acide phosphorique. La quantité en est ordinairement si petite qu'il est difficile de parvenir à en séparer les principes constituants, d'après la méthode qui a été exposée p. 332. C'est pourquoi il faut se contenter, dans la plupart des cas, d'y constater la présence de l'acide phosphorique, par le moyen de l'acide borique et du fil de fer, au chalumeau (première Partie, p. 74), et de s'assurer qu'il ne contient point d'autre base que l'alumine, ce que l'on reconnaît déjà à ce que le précipité devient d'un beau bleu, lorsque après l'avoir imbibé d'une dissolution de nitrate cobaltique, on le chauffe fortement à la flamme du chalumeau.

Dans l'analyse de ce précipité obtenu (en *g*) au moyen de l'ammoniaque, on peut aussi recourir avec avantage à la méthode dont il a été parlé p. 334. On dissout le précipité dans de l'acide hydrochlorique, on neutralise la dissolution avec du carbonate ammoniacal, et on précipite l'oxide ferrique par l'ébullition.

Si l'eau minérale contient une combinaison du fluor, elle se trouve ordinairement dans ce précipité produit en *g* par l'ammoniaque, parce qu'en général le fluor existe à l'état de fluorure calcique. Lorsque, dans le cours de l'analyse qualitative, on a acquis la conviction de l'existence du fluor dans l'eau minérale, on dissout dans de l'acide nitrique, ainsi qu'il a été dit en *f*, les parties constituantes de cette eau que l'évaporation a rendues insolubles dans l'eau, mais on n'évapore pas la liqueur jusqu'à siccité, pour obtenir l'acide silicique; on la sépare par la filtration de l'acide silicique qui ne s'est point dissous dans l'acide nitrique, et on la sursature ensuite avec de l'ammoniaque, on calcine et on pèse le précipité, puis, après l'avoir mis dans un creuset de platine, on verse dessus de l'acide sulfurique, qui dégage de l'acide hydrofluorique, et même de l'acide hydrofluosilicique, quand le précipité contenait de l'acide silicique. La masse acide est dissoute dans une grande quantité d'eau, et l'on verse de l'ammoniaque dans la dissolution, pour en précipiter l'oxide ferrique, ainsi que l'acide phosphorique, l'alumine et une trace de magnésie. On filtre le précipité, en le garantissant du contact de

l'air, puis on l'analyse comme il a été dit précédemment. L'oxalate ammonique, versé dans la liqueur filtrée, en précipite la chaux, qui existait à l'état de fluorure calcique dans l'eau minérale.

Si l'on analyse une eau minérale ferrugineuse qui ait été envoyée dans des bouteilles ou dans des cruches bouchées avec du liége, une petite portion de l'oxide ferrique s'est combinée avec le tannin du bouchon, et a teint ce dernier en noir; une autre portion, plus considérable, s'est déposée sur les parois du vase, avec lesquelles elle a souvent contracté une adhérence si forte, qu'on ne peut plus l'en détacher par aucun moyen mécanique. La seule ressource alors est de la dissoudre au moyen de l'acide hydrochlorique étendu; on doit aussi mettre le bouchon noirci en digestion dans un peu de cet acide. Les deux dissolutions hydrochloriques peuvent ensuite être réunies avec la dissolution dans l'acide hydrochlorique du précipité que l'ammoniaque a produit en *g*.

Dans le calcul des principes constituans de l'eau minérale qui sont insolubles dans l'eau, on admet comme fluorure calcique la quantité de fluor qu'on a trouvée, parce que c'est probablement sous cette forme qu'il existe presque toujours dans les eaux minérales. La chaux, la strontiane et la magnésie sont comptées comme carbonates simples, parce qu'elles sont à cet état dans le résidu insoluble par l'eau, quoiqu'elles soient à celui de bicarbonates dans l'eau minérale elle-même. Par la même raison aussi, on admet le fer et le manganèse à l'état d'oxide ferrique et d'oxide manganique, bien que les deux métaux soient à celui de bicarbonates ferreux et manganeux dans l'eau minérale. Quant à l'alumine, celle-ci la contient à l'état de phosphate, de sulfate ou de chlorure aluminique.

Détermination des principes volatils de l'eau minérale. Il n'y a ordinairement que du gaz acide carbonique dont on doive déterminer le volume dans des eaux minérales. Ce gaz peut être mêlé avec des quantités insignifiantes de gaz oxygène et de gaz nitrogène. Il sera question plus tard des moyens de déterminer le gaz sulfide hydrique dans les eaux minérales.

Il est souvent difficile de déterminer avec exactitude le volume du gaz carbonique dissous dans l'eau minérale. Les eaux minérales qui en sont très-chargées contiennent les carbonates alcalins et terreux dissous à l'état de bicarbonates, et souvent il s'y trouve en outre autant d'acide carbonique libre que l'eau saline peut en dissoudre à la température qui lui est propre. Ordinairement on détermine le volume du gaz acide carbonique dissous, en faisant bouillir une quantité connue d'eau minérale, pour en chasser tous les principes gazeux. Quoique l'on puisse dégager par là l'acide carbonique qui existe à l'état de simple dissolution dans l'eau, cependant du gaz acide carbonique s'échappe en même temps des bicarbonates dissous. Les bicarbonates terreux perdent la moitié de leur acide carbonique, et se convertissent en carbonates simples. Quant à la quantité de cet acide qu'abandonnent les bicarbonates alcalins, on ne peut pas la déterminer avec la précision convenable, parce que leurs dissolutions ne perdent complètement le quart de leur acide carbonique, pour se convertir en sesquicarbonates, que quand on les fait bouillir sous la pression ordinaire de l'atmosphère, et que cette perte n'a point lieu quand elles ont à surmonter en outre la résistance d'une colonne de mercure ou d'eau, même peu considérable, comme il arrive toutes les fois qu'on est obligé de recueillir sur du mercure ou sur de l'eau le gaz acide carbonique qui se dégage.

L'acide carbonique qui se dégage d'une eau minérale par l'effet d'une ébullition prolongée, est ordinairement porté, dans le résultat de l'analyse, sous le nom d'acide carbonique libre ou à demi-combiné. Cette expression a quelque chose de vague, comme on peut en juger d'après ce qui vient d'être dit.

La détermination exacte de la quantité d'acide carbonique qui peut être dégagée d'une eau minérale par l'ébullition, devient souvent difficile, lorsque l'eau contient beaucoup de ce gaz, parce qu'au moment où l'on en débouche une bouteille qui a été remplie à la source et bouchée avec tout le soin possible, une certaine quantité d'acide s'échappe avec violence, et se trouve ainsi perdue. Par conséquent, pour qu'on puisse procéder à cette détermination dans le laboratoire, loin de la source, il faut que l'eau minérale ait été mise en bouteille d'une manière particulière.

G. Bischoff (*Chemische Untersuchungen der Mineralwasser zu Geilnau, Fachingen und Selters*, S. 22) emploie à cet effet la méthode suivante. On prend une bouteille de verre *a* (*Pl. II, fig. 9*) dans laquelle de l'eau puisse être chauffée jusqu'à l'ébullition sur un feu de charbon, sans qu'elle casse. On y met un bouchon de liége, qui la ferme bien, et qui soit percé d'un trou, dans lequel on adapte un robinet en laiton *b*, de telle manière qu'un tube *c*, qui y est joint, remplisse exactement ce trou. Le robinet *b* est garni supérieurement d'une plaque en laiton *d*, sur laquelle une seconde plaque *e* a été ajustée avec soin. Ces deux plaques, entre lesquelles on en interpose une de cuir, peuvent être serrées hermétiquement l'une contre l'autre au moyen de trois vis, et le tube *f* est luté dans un ajutage *e* de la plaque supérieure.

Pour remplir cette bouteille, on la plonge aussi profondément que possible dans l'eau minérale, et lorsque le liquide y est arrivé à peu près jusqu'en *g*, on met de suite le bouchon que traverse le robinet. Alors on retourne la bouteille, et on la porte dans le laboratoire où l'eau doit être analysée. Il va sans dire qu'on a dû laisser chez soi la plaque *e* avec le tube *f*, qui s'adapte éga-

lement à toutes les bouteilles munies d'un pareil robinet.

Quant à ce qui concerne le remplissage de ces bouteilles, avec un peu d'habitude, on l'exécute aisément, en retirant à temps la bouteille de l'eau, afin qu'il n'y entre ni trop ni trop peu de liquide. Si cependant on avait puisé trop ou trop peu d'eau, il ne faudrait ni retirer celle qui est en excès dans le premier cas, ni en ajouter dans le second, car il pourrait arriver qu'il se perdît un peu de gaz acide carbonique, ou qu'en retirant de l'eau il rentrât dans le vide de la bouteille une certaine quantité de ce gaz provenant de l'eau qui s'écoulerait. Il convient donc alors de vider entièrement la bouteille, et de la remplir de nouveau, après l'avoir secouée vivement dans l'air atmosphérique, à plusieurs reprises, et même avoir soufflé plusieurs fois de l'air dans son intérieur, afin de chasser complétement le gaz qui aurait pu rentrer dans la bouteille pendant qu'on la vidait. Cette précaution est indispensable; quand on la néglige, il reste dans la bouteille du gaz acide carbonique provenant de l'eau épanchée, et que, dans l'analyse subséquente, on comprendrait dans la détermination à laquelle on se propose d'arriver par cette dernière. Il ne faut pas non plus, avant de remplir la bouteille, la rincer avec l'eau minérale, parce que l'inconvénient dont il vient d'être parlé se reproduirait alors à un plus haut degré encore.

Lorsqu'on procède avec la circonspection convenable, le vide depuis g jusqu'en c ne peut contenir autre chose que de l'air atmosphérique pur. Cependant il se mêle à ce dernier, pendant le transport, soit par l'effet des secousses, soit par l'influence d'une température plus élevée, une certaine quantité de gaz acide carbonique, qui se dégage peu à peu de l'eau minérale, et qu'ensuite, lorsqu'on procède à l'analyse, on doit comprendre dans la détermination, comme appartenant à cette eau.

On voit aisément qu'à quelque distance qu'on transporte ces bouteilles, il ne peut point se perdre de gaz, parce que le bouchon et le robinet sont couverts par l'eau elle-même, et n'entrent point en contact avec l'air qui remplit le vide. Quand bien même le robinet ne fermerait pas exactement, il ne pourrait résulter de là qu'une perte de quelques gouttes d'eau. Pour plus de sûreté, on applique une vessie mouillée autour de la portion du robinet dans laquelle pénètre la clef, et on la fixe avec des liens serrés avec force. Par excès de précaution, on peut encore couvrir de lut le bouchon de liége lui-même.

Dans le laboratoire, avant d'entreprendre l'analyse, on mesure la quantité d'eau que contient la bouteille, au moyen de l'échelle h, dressée perpendiculairement sur la planche i, et garnie du vernier k, qui porte une aiguille. L'expérience terminée, on vide la bouteille, on la remplit d'eau jusqu'à la hauteur marquée par l'aiguille, et on pèse cette dernière.

Pendant le dégagement du gaz, on assujettit la bouteille sur un support convenable, et l'on fait passer le tube f sous une cloche graduée remplie de mercure, puis on ouvre le robinet. Sur-le-champ il s'échappe une quantité considérable de gaz. Mettant ensuite un fourneau de charbon sous la bouteille, on y chauffe l'eau peu à peu jusqu'à l'ébullition, et on la laisse bouillir jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus de bulles. Lorsque enfin il ne passe plus que des vapeurs aqueuses, on retire le tube f de l'appareil à mercure, et on le plonge dans un vase plein d'eau bouillante. Comme l'épaisseur du verre de la bouteille fait que celle-ci retient la chaleur avec force, l'eau continue long temps encore à bouillir, et le mercure contenu dans la courbure inférieure du tube f reste pendant tout ce temps en repos, emprisonnant le gaz qui est resté. On peut donc retirer sans crainte le tube f du mercure et le plonger dans l'eau qui se trouve à côté, sans en boucher l'orifice. Enfin, à mesure que les vapeurs aqueuses se condensent, l'air extérieur refoule l'eau, par le tube f, dans la bouteille, où il ne reste ordinairement qu'une très-petite bulle d'air, qu'on mesure. Lors même que l'eau n'est pas parfaitement bouillante, la bouteille ne casse cependant point, si l'on agit avec la circonspection convenable.

Il est vrai qu'en suivant cette méthode on ne peut point, comme l'usage le veut ordinairement, remplir d'eau la bouteille qui sert de vaisseau pour dégager le gaz, car, si on n'y laissait pas le vide, il est très-probable qu'elle se briserait pendant le transport.

Le gaz contenu dans l'appareil à mercure est mesuré après le refroidissement, en ayant égard, comme il sera dit plus bas, à la température, à la hauteur du baromètre, et à ce que le gaz est complétement saturé d'humidité. Comme il a passé beaucoup de gaz aqueux avec le gaz acide carbonique et l'air atmosphérique, une couche d'eau s'est formée à la surface du mercure après le refroidissement. Cette eau est saturée d'acide carbonique. On ne commet pas d'erreur grave en admettant qu'elle a dissous un volume de ce gaz égal au sien. On peut, à tout événement, mesurer la hauteur de la couche d'eau qui se trouve sur la surface du mercure, afin de faire entrer en ligne de compte la pression qu'elle exerce sur le gaz. La bulle d'air qui reste dans la bouteille, après l'expérience, est ajoutée à ce volume de gaz. On fait ensuite absorber le gaz acide carbonique par de l'hydrate potassique. Le gaz restant n'est ordinairement composé que d'air atmosphérique. On peut déterminer le volume de cet air, qui existait peut-être dans l'eau minérale, en déduisant le volume connu $g\,c$ de la bouteille a, du volume de l'air atmosphérique obtenu après l'absorption du gaz acide carbonique.

Au reste, quand on veut déterminer avec une parfaite précision la quantité d'air atmo-

sphérique, ou plutôt d'oxigène et de nitrogène, que contient une eau minérale, et surtout quand on présume que ces deux gaz n'y existent pas en même proportion que dans l'atmosphère, ce qu'il y a de mieux à faire, c'est de remplir entièrement la bouteille avec l'eau qu'on se propose d'examiner. Mais le cas ne se présente peut-être jamais, où l'on pourrait avoir quelqu'intérêt à faire cette recherche.

Veut-on déterminer, non en volume, mais en poids, l'acide carbonique qui se dégage d'une eau minérale par l'ébullition, on peut, suivant *Mohr*, recourir au procédé qui vient d'être décrit, en lui faisant seulement subir quelques modifications. La bouteille *a*, destinée à recevoir l'eau minérale (Pl. II, fig. 10), doit également être munie, dans ce cas, d'un bouchon percé, auquel un robinet en laiton b s'adapte de la même manière que dans l'appareil représenté Pl. II, fig. 9. Ce robinet *b* est garni d'une douille *c*, courbée à angle droit, dans laquelle, pendant l'expérience, on peut, à l'aide d'un bouchon troué, ajuster un tube de verre *d* courbé à angle droit. On remplit la bouteille d'eau minérale à la source, ainsi qu'il a été prescrit précédemment.

Pour déterminer l'acide carbonique, on ajoute ensuite le tube de verre *d* recourbé à angle droit, on le fait entrer dans un flacon *e* qui puisse recevoir un bouchon, et qui contienne une dissolution de chlorure calcique à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque. Cela fait, on tourne avec beaucoup de précaution le robinet de la bouteille, afin que le gaz acide carbonique ne sorte pas tout à la fois, et d'une manière trop violente, d'où il pourrait résulter qu'une partie de ce gaz se dégageât du flacon *e* sans avoir été absorbée par la liqueur. On allume alors prudemment un feu de charbon sous la bouteille *a*, et l'on chauffe l'eau minérale jusqu'à l'ébullition, état dans lequel on la tient un peu plus d'un quart d'heure.

On soulève ensuite la bouteille *a*, avec le tube de verre *d*, qui doit être lavé rapidement, et l'on introduit ce dernier dans un verre placé tout près de là, qui contient de l'eau échauffée jusqu'à l'ébullition. Lorsque le liquide s'est refroidi dans la bouteille *a*, celle-ci se remplit peu à peu d'eau, il ne reste qu'une très-petite bulle d'air, qu'on peut fort bien négliger; c'est pourquoi il vaut mieux, à la rigueur, ne pas remplir la bouteille avec de l'eau chaude, comme nous venons de le dire, surtout lorsque le contenu doit encore servir à des analyses quantitatives.

Le flacon *e* est bouché aussitôt après l'expérience, ensuite on l'échauffe fortement pendant quelque temps, parce que le carbonate calcique ou barytique ne se dépose que par la caléfaction. Lorsque le carbonate calcique qui a été produit, s'est complètement déposé, on le filtre avec rapidité, et on le lave à l'eau chaude. Il faut éviter autant que possible l'accès de l'air pendant la filtration. Le lavage ne doit pas non plus durer trop long-temps, parce que les carbonates calcique et barytique ne sont point absolument insolubles dans l'eau. Dans le cas où une petite quantité du carbonate terreux se serait attachée trop fortement aux parois du flacon pour pouvoir être enlevée par les moyens mécaniques, on rincerait très-souvent le flacon avec de l'eau, on y introduirait un peu d'acide hydrochlorique pour dissoudre le carbonate terreux, et, après l'avoir précipité à chaud, de la dissolution acide, par le carbonate ammoniacal, on déterminerait la quantité du carbonate terreux obtenu conjointement avec la quantité plus grande du même corps trouvée d'abord. Si ce carbonate est le carbonate calcique, on le fait rougir au feu en observant les précautions qui ont été indiquées p. 238. On calcule d'après cela le poids ou le volume de l'acide carbonique.

Il a déjà été dit précédemment, p. 430, qu'on ne peut pas savoir avec certitude combien les bicarbonates alcalins contenus dans l'eau minérale ont perdu d'acide carbonique par l'ébullition. En conséquence, lorsqu'on veut connaître d'une manière précise la quantité totale de l'acide carbonique existant dans l'eau minérale, il est nécessaire de la déterminer encore après l'ébullition. On peut employer pour cela l'eau minérale bouillie, après que la bouteille dans laquelle on a fait l'expérience s'est remplie d'eau distillée. On en sépare d'abord, par la filtration, le précipité qui s'y est formé pendant l'ébullition, et qui consiste en carbonate calcique, carbonate magnésique, oxide ferrique, etc. On ajoute ensuite à la liqueur filtrée une dissolution de chlorure calcique et de l'ammoniaque libre. Le carbonate calcique qui résulte de là est réuni sur un filtre, à l'abri du contact de l'air. Lorsque l'eau minérale contient beaucoup de sulfate alcalin, le précipité de carbonate calcique peut contenir aussi du sulfate calcique, si l'on ne veut pas séparer ce dernier du carbonate par un lavage prolongé, on peut, après avoir déterminé le poids du précipité, le traiter par un mélange d'acide hydrochlorique et d'alcool, qui laisse sans le dissoudre le sulfate calcique, qu'on doit ensuite laver avec de l'alcool faible. On en détermine le poids, et on apprend par là celui du carbonate calcique, d'après lequel on calcule celui de l'acide carbonique.

Cette analyse devient plus compliquée quand l'eau minérale contient encore du phosphate alcalin, car alors, indépendamment du carbonate et du sulfate calciques, il y a aussi du phosphate calcique dans le précipité produit par un mélange d'une dissolution de chlorure calcique et d'ammoniaque. Mais ce cas n'arrive que très-rarement. Lorsqu'il y a du carbonate calcique dans l'eau minérale, la quantité de phosphate alcalin y est si faible, qu'on peut presque la négliger.

Si, au lieu d'une dissolution de chlorure cal-

nique, on a employé du chlorure barytique pour déterminer l'acide carbonique, le précipité produit, outre du carbonate barytique, contient tout l'acide sulfurique qui existait dans l'eau minérale, et cet acide s'y trouve à l'état de sulfate barytique, qu'on peut aisément séparer du carbonate, en se bornant à traiter le précipité par l'acide hydrochlorique. A la vérité, le carbonate barytique n'est point absolument insoluble dans l'eau; mais, comme le carbonate calcique ne l'est pas non plus, la dissolution de chlorure barytique mérite ici la préférence sur celle de chlorure calcique.

On peut trouver sans beaucoup de peine tout le contenu d'une eau minérale en acide carbonique, sans déterminer une partie de cet acide à l'état gazeux, en ajoutant de l'ammoniaque à un volume connu de l'eau minérale, le mêlant ensuite, sans la filtrer préalablement, avec une dissolution de chlorure calcique ou de chlorure barytique, comme je viens de le décrire, et déterminant l'acide carbonique à l'état de carbonate calcique ou barytique. Après quoi on fait bouillir un volume d'eau égal à celui qu'on vient d'employer, et on détermine le poids du précipité de carbonates terreux et d'oxide ferrique produit par ce moyen, pour le retrancher du poids du précipité opéré par le chlorure calcique ou barytique.

Analyse des eaux minérales qui contiennent peu de carbonates alcalins, et dans lesquelles les terres sont en moindre partie à l'état de carbonates, mais en plus grande partie à l'état de sels solubles (eaux salines). — Ces eaux contiennent moins d'acide carbonique libre ou d'autres principes volatils dont il soit important de déterminer la quantité. Les mêmes bouteilles que celles dont il a été parlé précédemment (p. 416), servent pour trouver la pesanteur spécifique de l'eau, et pour pouvoir en mesurer rapidement, avec exactitude, des quantités déterminées.

La marche à suivre dans l'analyse de ces eaux minérales pourrait aussi ressembler à celle qui vient d'être décrite. Mais ordinairement on emploie de l'alcool pour séparer les sels solubles de ceux qui sont peu solubles et que ce menstrue ne dissout point. Cependant cette méthode ne peut plus être recommandée pour les motifs que je rapporterai plus loin. On prend une quantité déterminée de l'eau minérale, et on l'évapore jusqu'à siccité, en observant les précautions qui ont été indiquées précédemment (p. 418), afin de déterminer les quantités des principes fixes qu'elle contient.

Lorsqu'on donne une chaleur trop forte, dans cette opération, si l'eau contient du chlorure magnésique, une partie de ce sel est décomposée avec dégagement d'acide hydrochlorique. Quand on veut déterminer d'une manière rigoureuse la quantité des principes fixes, le mieux qu'on puisse faire, dans ce cas, c'est de chauffer le résidu sec à l'air jusqu'au rouge obscur et jusqu'à l'entière destruction de la matière extractive de l'eau, qu'il est cependant difficile d'effectuer, lorsque celle-ci est abondante. Comme ordinairement la totalité de la magnésie se trouve à l'état de chlorure magnésique dans l'eau minérale, on calcule à combien de chlorure magnésique correspond celle qui est restée dans le résidu insoluble, et on augmente de cette quantité le poids des principes fixes.

Cependant, lorsqu'on suit cette marche, toute erreur commise dans la détermination de la magnésie retombe sur le chlore, et il est impossible de trouver avec une très-grande exactitude la quantité des principes fixes de l'eau.

Les sels aluminiques, lorsque l'eau minérale en contient, perdent aussi une partie de leur acide, et deviennent insolubles dans l'eau.

Cependant, suivant *Mohr*, on trouve exactement la quantité des principes solides, en ajoutant à l'eau, pendant qu'on l'évapore, une quantité pesée de carbonate sodique fondu. Ce sel en se dissolvant précipite la chaux et de la magnésie à l'état de carbonates, l'eau minérale acquiert par là la composition d'une eau alcaline, et elle peut être analysée d'après les mêmes méthodes que celles qu'on emploie pour les eaux alcalines. La quantité du carbonate sodique qu'on ajoute à l'eau doit être suffisante pour décomposer complétement le chlorure magnésique et le chlorure calcique. La masse desséchée et faiblement rougie au feu donne la quantité des principes fixes, après la déduction du carbonate sodique ajouté. Lorsque le contenu de l'eau en chlorure magnésique est considérable, il ne faut pas perdre de vue que la calcination de la masse sèche peut avoir dépouillé le carbonate magnésique produit d'une partie ou de la totalité de son acide carbonique. Lorsque les eaux salines tiennent des carbonates terreux et de l'oxide ferreux en dissolution, et qu'on veut déterminer ces corps isolément, il faut les séparer avant de traiter les eaux par le carbonate sodique. Si l'on ne désire pas de connaître à part le contenu en carbonates terreux et en oxide ferreux, on ajoute le carbonate sodique et on évapore immédiatement le tout jusqu'à siccité.

Pour les eaux salines peu riches en chlorures métalliques, la marche de l'analyse est la même en tout point que pour les eaux alcalines. Cependant les eaux salines contiennent quelquefois tant de chlorures métalliques, qu'il en faut consacrer une quantité particulière à la détermination du chlore, car la quantité de l'eau nécessaire pour déterminer les substances qui n'y existent qu'en petites proportions donnerait un précipité trop considérable de chlorure argentique lors de la détermination du chlore.

Voici la méthode dont on peut se servir pour séparer par l'alcool, dans les principes fixes de l'eau saline, les sels très-solubles de ceux qui sont peu solubles, et qui ne le sont pas du tout dans l'alcool.

a) Le résidu de l'eau minérale (évaporée sans addition de carbonate sodique) est mis en di-

gestion pendant long-temps avec une quantité sextuple de la sienne d'alcool à 0,833 de pesanteur spécifique. On facilite l'action du menstrue sur le sel en pulvérisant ce dernier avec la circonspection convenable avant de l'y soumettre. Le vase est ensuite couvert d'une plaque de verre, pour empêcher autant que possible l'alcool de s'évaporer.

On passe alors la dissolution alcoolique à travers un filtre pesé. On nettoie la capsule de tout ce qui ne s'est pas dissous avec de l'alcool, qu'on jette aussi sur le filtre, et l'on cherche à détacher le plus exactement possible ce qui a pu rester adhérent aux parois de ce vase, soit avec la barbe d'une plume, soit en le frottant avec le doigt. Les parties non dissoutes sont lavées avec de l'alcool chaud, jusqu'à ce que celui-ci ne dissolve plus rien.

L'alcool dissout principalement les combinaisons de chlore existantes dans l'eau minérale, comme le chlorure calcique, le chlorure magnésique, quand une calcination trop forte ne l'a point rendu insoluble dans ce menstrue, le chlorure potassique et le chlorure sodique. Les sulfates et carbonates alcalins et terreux restent sans se dissoudre dans l'alcool.

Les chlorures potassique et sodique étant beaucoup plus difficiles à dissoudre dans l'alcool, surtout quand ce dernier est très-fort, que les chlorures calcique et magnésique, on a coutume de traiter d'abord le résidu fixe de l'eau minérale avec de l'alcool absolu, dans la vue de n'enlever que les chlorures calcique et magnésique, et de laisser les chlorures potassique et sodique, qu'on dissout ensuite au moyen de l'alcool à 0,833 de pesanteur spécifique. Cependant on ne peut point éviter, dans cette opération, qu'une petite quantité de chlorure sodique se dissolve, en même temps que les chlorures calcique et magnésique.

Si le résidu de l'eau minérale n'a point été calciné, mais que cette dernière ait été évaporée presque jusqu'à siccité, avec ménagement, à une chaleur douce, l'alcool dissout aussi une grande partie de la substance organique qu'elle contenait.

b) La dissolution alcoolique des sels est évaporée jusqu'à siccité, avec circonspection, et l'on détermine la quantité du résidu fixe. On traite ensuite ce résidu par l'eau, il s'y dissout complètement, lorsque le chlorure magnésique dissous dans l'alcool n'a point été décomposé en partie par une dessiccation trop forte. Souvent aussi il reste des portions d'une matière organique, de nature résineuse, quand elles n'ont point été brûlées pendant la calcination du résidu fixe provenant de l'eau minérale évaporée.

On verse un peu d'acide nitrique dans la dissolution, pour la rendre acide, et on y ajoute une dissolution de nitrate argentique, afin de précipiter tout le chlore à l'état de chlorure argentique. Si l'eau minérale contient une combinaison d'iode, de l'iodure argentique se trouve mêlé avec le chlorure argentique, et l'on peut séparer ces deux sels l'un de l'autre.

L'excès de nitrate argentique qu'on a versé dans la liqueur est ensuite précipité à l'état de sulfure d'argent, par le moyen d'un courant de gaz sulfide hydrique. La liqueur séparée de ce précipité par la filtration, est chauffée pendant long-temps, pour la débarrasser du gaz sulfide hydrique qu'elle tient en dissolution; après quoi on la sature avec de l'ammoniaque, et, par le moyen d'une dissolution d'oxalate ammonique, on en précipite la chaux, que l'on détermine.

La liqueur séparée de l'oxalate calcique par la filtration est évaporée jusqu'à siccité, et le résidu sec calciné dans un creuset de platine, jusqu'à ce que les nitrates soient entièrement décomposés. Il est bon, après la calcination, de mettre un petit morceau de carbonate ammoniacal dans le creuset, et de recommencer à le faire rougir avec force. Le résidu consiste alors en magnésie, ainsi qu'en carbonate sodique et en carbonate potassique, s'il existe de la potasse dans l'eau minérale.

Le résidu calciné et pesé est traité par l'eau, qui dissout les carbonates alcalins et laisse la magnésie. On détermine la quantité de cette dernière, après quoi les alcalis, si tous les deux se trouvent dans l'eau, sont séparés l'un de l'autre en suivant la méthode qui a été indiquée p. 234.

c) La portion du résidu sec de l'eau minérale que l'alcool a refusé de dissoudre (en *a*), est traitée par de l'eau chaude, jusqu'à ce que celle-ci ne dissolve plus rien. L'eau dissout principalement des sulfates, comme du sulfate sodique, et aussi du sulfate potassique, du sulfate magnésique et du sulfate calcique. Lorsque ce dernier est abondant, il faut une grande quantité d'eau pour en opérer la dissolution.

On verse dans la dissolution, afin de la rendre acide, assez d'acide acétique pour qu'en la neutralisant avec de l'ammoniaque, il ne se précipite point de magnésie. Puis, à la liqueur contenant de l'ammoniaque en excès, on ajoute une dissolution d'oxalate ammonique, pour précipiter la chaux.

La liqueur séparée de l'oxalate calcique est rendue acide par de l'acide acétique, après quoi, en y versant une dissolution d'acétate barytique, on précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate barytique, dont on détermine la quantité.

La dissolution séparée du sulfate barytique par la filtration est évaporée jusqu'à siccité, et le résidu sec calciné jusqu'à la destruction de l'acide acétique qu'il contient. On traite la masse calcinée par l'eau, qui dissout les carbonates alcalins et laisse la magnésie, ainsi que le carbonate barytique. On évapore la dissolution des alcalis jusqu'à siccité, afin de déterminer la quantité de ces derniers. Puis on sépare les alcalis d'après la méthode indiquée p. 234.

Ce que l'eau n'a point dissous est saturé avec de l'acide sulfurique étendu. On sépare par

la filtration le sulfate barytique, qu'on rejette, de la dissolution du sulfate magnésique, qu'on évapore jusqu'à siccité, après quoi on détermine la quantité de ce sel.

d) Le résidu qui n'a été dissous ni par l'alcool ni par l'eau, est traité par l'acide nitrique, qui laisse ordinairement de l'acide silicique. On évapore le tout jusqu'à siccité, dans une capsule de platine, on humecte la masse sèche avec de l'acide nitrique, et quelque temps après on la traite par de l'eau, qui laisse un résidu non dissous d'acide silicique. La dissolution nitrique séparée de l'acide silicique par la filtration peut contenir de la magnésie, de la chaux, et parfois aussi de la strontiane qui se trouvaient à l'état de carbonates dans le résidu. Lorsqu'il y a beaucoup de chlorure magnésique dans l'eau minérale, et qu'on a fait chauffer le résidu avec une grande force, la magnésie souvent se trouve en quantité considérable dans la dissolution nitrique, alors aussi cette dernière contient encore de l'acide hydrochlorique. Dans certains cas, la dissolution nitrique contient aussi de l'acide phosphorique, du fluorure calcique, de l'alumine (soit lorsque celle-ci est combinée avec de l'acide phosphorique, soit lorsque les sels aluminiques de l'eau minérale ont été trop fortement calcinés dans le résidu sec), de l'oxide ferrique et de l'oxide manganique. On examine cette dissolution de la même manière que la dissolution nitrique du résidu insoluble de l'eau minérale chargée d'acide carbonique, en suivant la marche qui a été tracée p. 416 (en *f*).

Malgré les difficultés que présente cette manière de traiter les eaux salées, elle ne donne pas des résultats exacts. Il vaut mieux n'avoir recours qu'à l'eau pour séparer le résidu fixe en parties solubles et parties insolubles, ce qui exigerait à la vérité une quantité d'eau considérable, si le sulfate calcique était fort abondant. On détermine ensuite les quantités de chlore, d'acide sulfurique et de bases contenues dans la dissolution aqueuse, en suivant la marche qui a été indiquée p. 417.

Lorsque, dans l'analyse qualitative d'une eau minérale, ou plutôt d'une eau de puits, on y a découvert de l'acide nitrique, la détermination quantitative de cet acide présente des difficultés. Si l'on a traité le résidu de l'évaporation de l'eau par de l'alcool, les nitrates ont ordinairement été dissous par ce menstrue. Cependant, si l'eau contient de la potasse, le nitrate potassique se trouve dans le résidu dont l'alcool n'a point opéré la dissolution.

Quand on a déterminé les quantités de bases, de chlore et d'acide sulfurique qui existent dans les sels de l'eau, et calculé avec combien de bases ces deux derniers corps sont combinés pour produire des sels neutres, on peut trouver la quantité de l'acide nitrique en admettant que le surplus des bases est combiné avec lui. Veut-on déterminer cette quantité d'une manière immédiate, il faut prendre une dissolution des sels, en précipiter tout le chlore au moyen d'une dissolution de nitrate argentique, séparer le chlorure argentique par la filtration, évaporer avec ménagement la liqueur filtrée, et, après l'avoir concentrée, la traiter par l'acide sulfurique, ainsi qu'il a été dit p. 409.

Analyse des eaux minérales sulfureuses. — Dans l'analyse des eaux minérales qui contiennent du gaz sulfide hydrique libre, ou un sulfure métallique formant un sulfhydrate avec le sulfide hydrique (eaux hépatiques), on commence par déterminer la quantité de soufre qui existe tant dans le sulfide hydrique que dans le sulfure métallique. Pour y parvenir, on verse dans une quantité déterminée de l'eau minérale, une dissolution d'un sel métallique qui soit susceptible de donner un sulfure métallique insoluble. On choisit à cet effet une dissolution de nitrate argentique, d'acétate plombique ou de sulfate cuivrique.

Lorsqu'on détermine la quantité du soufre dans l'eau minérale par le moyen d'une dissolution de nitrate argentique, il faut ajouter à cette dernière un excès d'ammoniaque, qui empêche que du chlorure argentique se précipite en même temps que le sulfure d'argent, et qui permet seulement, dans le cas où il y aurait des combinaisons d'iode, qu'il se précipite de l'iodure argentique, quand l'ammoniaque elle-même ne produit pas de précipité dans l'eau minérale. Si ce dernier cas a lieu, on peut, avant de verser la dissolution de nitrate argentique dans l'eau minérale, ajouter de l'ammoniaque à cette dernière, séparer par la filtration le précipité qui s'est produit, et ensuite précipiter du sulfure d'argent au moyen de l'oxide argentique. Après que le sulfure s'est bien rassemblé au fond de la liqueur, on le réunit sur un filtre pesé, et l'on en détermine la quantité, d'après laquelle on calcule celle du soufre contenu dans l'eau minérale.

Si, pour déterminer le soufre, on emploie une dissolution d'acétate plombique à laquelle on a ajouté de l'acide acétique libre, en même temps que le sulfure de plomb, il se précipite aussi du sulfate plombique et même, peut-être, du chlorure plombique.

Si l'on se sert d'une dissolution de sulfate cuivrique, il ne se précipite rien autre chose que du sulfure de cuivre, quand on a eu soin d'ajouter un acide libre à la dissolution cuivrique. Mais comme le sulfure de cuivre absorbe aisément un peu d'oxigène pendant qu'on le filtre, on ne peut point en déterminer la quantité aussi exactement que celle du sulfure d'argent, ce qui fait qu'on doit accorder la préférence à la dissolution de nitrate argentique pour déterminer le soufre de l'eau minérale.

En place d'une dissolution de sulfate cuivrique, il vaut mieux employer une dissolution de chlorure cuivrique pour déterminer le contenu des eaux minérales en soufre. Le sulfure

cuivrique obtenu par ce moyen est complétement oxydé à l'aide de l'acide nitrique fumant, après quoi on détermine l'acide sulfurique de la liqueur par la dissolution d'un sel barytique.

Après avoir déterminé de cette manière la proportion du soufre dans une quantité donnée d'eau minérale, on prend une autre portion de cette dernière, dont on détermine les principes fixes, qu'on examine d'après les méthodes qui ont été décrites précédemment. Pendant l'évaporation, le sulfure métallique soluble qui est contenu dans l'eau minérale se décompose, circonstance à laquelle on doit avoir égard.

Les eaux minérales dans lesquelles il y a des carbonates alcalins, ne contiennent pas de gaz sulfide hydrique libre, mais un sulfure métallique soluble. Mais si l'eau minérale contient des bicarbonates alcalins, de l'acide carbonique et un sulfure métallique soluble, du gaz sulfide hydrique s'en dégage, avec du gaz acide carbonique, quand on la chauffe dans une cornue.

Lorsqu'une eau minérale contient à la fois de l'acide carbonique et du gaz sulfide hydrique, tous deux à l'état de liberté, ces gaz se dégagent ensemble pendant qu'on fait chauffer l'eau dans une cornue. On détermine le volume du mélange gazeux ainsi obtenu, puis on fait absorber le gaz sulfide hydrique par une dissolution d'acétate plombique à laquelle on a ajouté de l'acide acétique libre, et ensuite on fait absorber le gaz acide carbonique par de l'hydrate potassique. Il reste ordinairement du gaz nitrogène, qui peut quelquefois être mêlé avec une quantité extrêmement faible de gaz oxygène.

Lorsque les gaz dégagés ont été recueillis sur du mercure, il est nécessaire de faire absorber le gaz sulfide hydrique aussitôt après qu'on a déterminé le volume du mélange gazeux, parce que, quand on le laisse en contact avec le mercure, ce métal le décompose lentement, avec formation de sulfure de mercure et mise en liberté de gaz hydrogène.

Avec les eaux minérales qui contiennent beaucoup d'acide carbonique et de gaz sulfide hydrique libres, il s'écoule ordinairement de la source un gaz dont la quantité est souvent assez considérable pour que l'eau semble être en ébullition continuelle. Pour examiner ce gaz, on le recueille, à la source même, dans un tube de verre gradué. On commence par emplir ce tube avec l'eau de la source, on en plonge l'orifice au dessous du niveau du liquide, on y reçoit les bulles d'air qui se dégagent, on le bouche avec le doigt quand il est plein de gaz, et on le débouche sous le mercure. On fait ensuite absorber le sulfide hydrique et l'acide carbonique en suivant la marche qui vient d'être tracée, et on examine le gaz restant.

Si la quantité du sulfide hydrique contenu dans ce mélange gazeux est tellement faible qu'on n'en puisse pas déterminer exactement le volume par l'absorption, on prend une grande bouteille, dont la capacité soit connue, on la remplit du mélange gazeux, ainsi qu'il vient d'être dit, on en ferme l'orifice avec le doigt ou avec un bouchon de verre usé à l'émeri, et on l'ouvre sous une dissolution de nitrate argentique ou d'acétate plombique à laquelle a été ajouté de l'acide acétique. Au bout de quelque temps, lorsque le gaz s'est refroidi, car il a une température élevée, attendu qu'il se dégage ordinairement de sources chaudes, il pénètre dans la bouteille autant de la dissolution qu'il en faut pour absorber la petite quantité du gaz sulfide hydrique. On rebouche alors la bouteille, on la secoue avec la dissolution, et l'on détermine la quantité de sulfures d'argent et de plomb qui s'est produite, quantité d'après laquelle on calcule le volume du gaz sulfide hydrique.

Il se trouve souvent aussi dans les eaux minérales contenant un sulfure métallique soluble un hyposulfite, qui a été produit par l'oxydation lente du sulfure métallique. Lorsqu'on a déterminé la quantité du soufre, dans ces eaux, par le moyen d'une dissolution de nitrate argentique, l'hyposulfite s'est trouvé détruit aussi, avec formation de sulfure d'argent et d'un sulfate. On peut alors déterminer la quantité du soufre de l'eau minérale à l'aide d'une dissolution zincique, qui donne du sulfure de zinc (p. 347..., et ensuite celle de l'acide hyposulfureux par le moyen d'une dissolution argentique (p. 346...

J'ai indiqué, dans la première Partie de cet ouvrage, comment on s'y prend pour trouver quelques principes rares dans des eaux minérales. On arrive à leur détermination quantitative en suivant les méthodes qui ont été exposées dans cette partie.

Détermination du principe organique des eaux minérales. — Dans beaucoup de cas ce principe consiste, suivant *Berzélius*, en acide sourcique (quellsaure), et en acide sourcique oxygéné (Quellsatzsaure, acide du sédiment des sources), tantôt combinés avec des alcalis et dissous dans l'eau, à l'état de sels, tantôt mêlés avec de l'oxyde ferrique et contenus dans le sédiment de quelques eaux minérales. On emploie la méthode suivante pour séparer ces acides de l'eau minérale. On y ajoute d'abord assez d'acide acétique pour lui donner une réaction acide distincte, et ensuite une dissolution d'acétate cuivrique, jusqu'à ce que celle-ci cesse de produire un précipité brun. Par ce moyen il se précipite de l'oxisourcate cuivrique, tandis que le sourcate cuivrique reste dissous dans l'acide acétique libre. On lave le précipité à courte eau, parce qu'il peut s'en dissoudre une petite quantité pendant le lavage. On mêle la liqueur filtrée avec assez de carbonate ammoniacal dissous pour neutraliser complétement l'acide acétique. Un très-petit excès de carbonate ammoniacal ne nuit pas : il se précipite du sourcate et de l'acétate cuivriques. Le sourcate cuivrique se précipite mieux, en échauffant le mélange

doucement jusqu'à + 60°. Pour que cet effet se produise, il faut aussi que l'acétate cuivrique soit en excès. Tant que la liqueur filtrée a une teinte de verdâtre et non de bleu pur, elle tient encore en dissolution du sourcate cuivrique, dont on peut opérer la précipitation en y ajoutant avec circonspection du carbonate ammoniacal et échauffant la liqueur. On lave bien le sourcate cuivrique, et, après l'avoir délayé dans très-peu d'eau, on le décompose par le gaz sulfide hydrique. Ordinairement le sulfure cuivrique qui se forme alors n'est pas noir, mais d'un brun de foie, et si l'on veut filtrer immédiatement, la liqueur qui traverse le filtre a cette même couleur. Mais lorsque on abandonne le tout pendant 24 heures dans un flacon bouché, le sulfure cuivrique peut être séparé par la filtration, cependant plus on a employé d'eau, moins le sulfure métallique se sépare facilement de la liqueur. Ce sulfure contient encore une petite quantité d'acide sourcique oxigéné, qu'on peut extraire avec du carbonate alcalin. La liqueur séparée du sulfure cuivrique par la filtration est évaporée dans le vide et par le concours de l'acide sulfurique; après quoi il reste de l'acide sourcique, dont on peut déterminer le poids.

L'oxisourcate cuivrique est traité de la même manière par le gaz sulfide hydrique. Dans ce cas il est pour ainsi dire plus difficile encore à séparer de la liqueur.

Pour extraire les acides sourcique et sourcique oxigéné du sédiment ferrugineux de quelques eaux minérales, qui se forme par le contact de l'air, on fait bouillir ce sédiment avec une lessive de potasse, jusqu'à ce qu'il ait perdu sa cohérence et qu'il ait pris l'aspect de l'oxide ferrique précipité, ce qui exige une ébullition de plusieurs heures. En mettant simplement digérer le sédiment avec la lessive de potasse, on n'opère qu'une décomposition très-incomplète. Cependant il est impossible, même après une longue ébullition, de séparer intégralement l'oxide ferrique des deux acides. Après avoir filtré la liqueur alcaline, on l'acidifie par l'acide acétique, et on en sépare les acides comme il vient d'être dit.

Détermination de l'hydrogène dans des combinaisons gazeuses. — Lorsque l'hydrogène est mêlé à l'état gazeux, avec d'autres gaz, on en détermine le volume, et par conséquent aussi la quantité, par la diminution de volume qui a lieu quand on ajoute une quantité déterminée de gaz oxigène au mélange gazeux, et qu'on met le feu au tout. Cette diminution, s'il reste du gaz oxigène, indique le volume du gaz hydrogène; celui-ci s'élève aux deux tiers du volume du gaz qui a disparu.

On se sert, pour cette expérience, d'un instrument représenté Pl. II fig. 11. Cet instrument se compose d'un tube *a*, qui doit être en verre épais, scellé à l'une de ses extrémités et ouvert à l'autre. Près de l'extrémité soudée, deux fils de fer ou de platine, *b* et *c*, traversent le verre; ces fils sont lutés hermétiquement, ou, si le verre est mince, soudés de manière qu'ils se trouvent placés en face l'un de l'autre dans l'intérieur du tube, sans se toucher, et à une distance d'une ou de quelques lignes. La portion des deux fils qui dépasse l'extérieur du tube, peut être arrondie. La capacité intérieure du tube est divisée en parties égales. Dans les expériences qui n'ont pour but que de trouver les proportions relatives de gaz mêlés ensemble, les divisions peuvent être arbitraires, dans d'autres cas, et principalement lorsqu'on veut calculer le poids d'un gaz d'après son volume, on se sert d'un centimètre cube pour unité.

Afin d'obtenir une graduation exacte, on procède de la manière suivante : On fond et on soude un petit tube de verre à l'une de ses extrémités, et on y fait entrer un centimètre cube de mercure, c'est-à-dire que, comme, à quatre degrés au-dessus de zéro, il faut un gramme d'eau pour occuper un espace d'un centimètre cube, on prend autant de grammes de mercure que la pesanteur spécifique de celui qu'on emploie dépasse de fois celle de l'eau. Ensuite on coupe le reste du tube de verre tout près de la surface du métal, et on en use plus ou moins du bord suivant qu'il est nécessaire de le faire. On arrive ainsi à disposer l'appareil de manière que, quand on a empli le petit tube de mercure, et qu'avec une petite plaque de verre bien émoulue on a râclé le métal qui dépassait, le tube en contient exactement un centimètre cube. On verse alors ce centimètre cube de mercure dans le tube de verre qu'on se propose de graduer, et qu'on a placé dans une situation bien perpendiculaire, puis, avec un diamant, on marque d'un trait à l'extérieur la hauteur à laquelle s'élève le métal. Cette opération doit être répétée ensuite jusqu'à ce que tout le tube soit gradué.

Pour examiner le mélange gazeux, on emplit le tube de mercure, en évitant avec soin que de petites bulles d'air atmosphérique restent adhérentes à ses parois, ce qui exige qu'on n'emplisse pas d'abord le tube tout-à-fait, qu'on agite le mercure qui y a été introduit, et qu'on passe encore la barbe d'une plume le long de ses parois. Lorsqu'ensuite le tube est bien plein de métal, on le plonge dans une cuve à mercure, et on y fait monter une petite quantité du gaz qu'on se propose d'examiner. Ensuite on introduit ce tube *a* dans un verre plus grand *e*, rempli de mercure, et dont la hauteur doit au moins égaler la sienne. Afin de pouvoir enlever le tube *a*, on le pose, au milieu de la cuve à mercure, dans un petit creuset en porcelaine, avec lequel on le met dans le verre *e*. On l'enfonce alors dans le mercure jusqu'à ce que le niveau du métal soit le même dans l'intérieur et à l'extérieur du tube, et on détermine exactement le volume du mélange gazeux. Afin de maintenir le tube dans le mercure, on

l'engage dans l'échancrure d'une main susceptible d'être vissée à une plus ou moins grande hauteur le long d'une tige en bois, ainsi que le représente la figure. Lorsque la cuve à mercure présente un trou assez profond, pour qu'il soit permis d'y enfoncer beaucoup le tube, il n'est pas nécessaire de retirer celui-ci de la cuve et de l'introduire dans un verre.

Cela fait, on enflamme le mélange de gaz oxigène et de gaz hydrogène, par le moyen d'une étincelle électrique. La meilleure manière d'y parvenir consiste à tourner l'une des extrémités d'une chaîne ou d'un fil métallique autour du fil *b*, et à en appliquer l'autre extrémité à l'armature extérieure d'une bouteille de Leyde chargée *d*. On met alors le bouton de la bouteille en contact avec le fil *c*, une étincelle électrique saute ainsi de *c* en *b* à travers le mélange gazeux, auquel elle met le feu.

Si le mélange gazeux était composé d'hydrogène et d'oxigène dans la proportion de deux volumes du premier et de plus d'un volume du second, après la déflagration il reste de ce dernier gaz précisément ce qui s'en trouvait en plus de la moitié du volume du gaz hydrogène. On enfonce alors le tube de verre *a* dans le mercure, jusqu'à ce que le niveau du métal soit le même en dedans et en dehors, et on mesure le volume du gaz oxigène restant. Comme le gaz qui a disparu était composé de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxigène, on trouve aisément ensuite la proportion des gaz qui étaient mêlés ensemble. Si, par exemple, il y avait douze volumes de mélange des gaz hydrogène et oxigène, et qu'après la déflagration il reste trois volumes d'oxigène, le mélange était composé de six volumes d'hydrogène et de six volumes d'oxigène.

Lorsque le mélange gazeux se composait de deux volumes d'hydrogène et de moins d'un volume d'oxigène, le gaz restant est de l'hydrogène. On en mesure le volume, et d'après la quantité du mélange gazeux qui a disparu, on calcule celle de l'hydrogène et celle de l'oxigène. Si par exemple le mélange de gaz oxigène et de gaz hydrogène à examiner s'élève à douze volumes, et qu'après la déflagration il reste trois volumes d'hydrogène, le mélange était composé de neuf volumes d'hydrogène et de trois volumes d'oxigène.

Cependant lorsqu'on ne sait pas si le gaz qui reste après la déflagration est de l'oxigène ou de l'hydrogène, on en détermine le volume, et on y ajoute du gaz oxigène, mais pas moins de la moitié de son volume. Ensuite on fait passer l'étincelle électrique à travers le mélange. S'il ne résulte de là aucune diminution dans le volume du gaz, c'est une preuve que tout ce gaz est de l'oxigène, et s'il se fait une diminution de volume, on conclut de là que le gaz restant d'abord contenait encore de l'hydrogène. Si, par exemple, le mélange de gaz oxigène et hydrogène mis en expérience s'élevait à douze volumes, et qu'après la déflagration il soit resté trois volumes de gaz, à l'égard duquel on ignore si c'est de l'oxigène ou de l'hydrogène, on ajoute à ce gaz un volume et demi d'oxigène, et on fait passer l'étincelle électrique à travers le mélange, le gaz vient-il à disparaître entièrement par là, le résidu de la première déflagration était du gaz hydrogène, et les douze volumes de gaz mis en expérience se composaient de neuf volumes d'hydrogène et trois d'oxigène.

Dans ces expériences, on procède comme il suit pour introduire le gaz oxigène dans le tube de verre : on met un peu de chlorate potassique dans une petite boule soufflée à l'une des extrémités d'un tube de verre, et l'on effile l'autre extrémité de celui-ci, que l'on recourbe en même temps, de manière à faire du tout une petite cornue. On fond alors le chlorate potassique à la flamme d'une petite lampe à esprit de vin, et lorsqu'à la rapidité avec laquelle le gaz se dégage, on reconnaît que du gaz oxigène devient libre, on scelle la pointe du tube effilé, et on laisse refroidir la petite cornue. Veut-on alors faire passer un peu d'oxigène pur dans un gaz, on casse la pointe de la cornue sous le mercure et on fond le chlorate potassique : on dirige ensuite l'extrémité du col de la cornue de manière que le gaz qui se dégage puisse monter dans le tube de verre.

Il est encore à remarquer qu'un mélange de gaz oxigène et de gaz hydrogène ne prend pas feu par l'étincelle électrique, lorsque le volume de l'un des gaz surpasse de beaucoup celui de l'autre. Si, par exemple, le mélange gazeux contient, d'après *Davy* (*Gilbert's Annalen*, Bd. LV, S. 101), quatorze volumes, et, d'après *de Humboldt* et *Gay-Lussac* (*Gilbert's Annalen*, Bd. XX, S. 52), neuf volumes et demi seulement de gaz oxigène, contre un volume de gaz hydrogène, ou, selon *Davy*, vingt-six volumes d'hydrogène et un d'oxigène, il ne se fait pas de détonation. Je dirai plus loin comment on doit s'y prendre en pareil cas.

Comme un mélange de gaz oxigène et de gaz hydrogène se dilate extraordinairement au moment de la déflagration, il faut que le volume du mélange gazeux sur lequel on opère ne s'élève qu'au tiers environ de la capacité du tube de verre où l'expérience doit avoir lieu. S'il est plus considérable, on doit craindre que la grande dilatation du gaz n'en fasse sortir une partie du tube, accident qui rendrait naturellement l'expérience inexacte.

Cependant comme il est à désirer, dans des expériences rigoureuses, qu'on n'opère pas sur des quantités de gaz trop faibles, on peut se servir pour celles-ci d'un tube à détonation autrement disposé, que *Mitscherlich* a proposé. Ce tube diffère de celui qu'on emploie ordinairement en ce que, près de son extrémité béante, il offre deux trous placés vis-à-vis l'un de l'autre, et assez grands pour livrer passage à un bouchon de liège qui, en même temps, ferme

hermétiquement le tube. On peut remplir le tube du mélange gazeux presque jusqu'au bouchon, et faire ensuite passer l'étincelle électrique à travers, sans avoir à craindre qu'il se brise. Cependant on ne peut guère se servir de ce tube que pour analyser l'air atmosphérique, tout autre gaz étant difficile à y introduire.

Suivant *Dœbereiner*, on peut, dans ces expériences, pour déterminer la combinaison des deux gaz, se servir, au lieu de l'étincelle électrique, de platine très-divisé, à l'aide duquel un mélange de gaz hydrogène et de gaz oxigène tenu sur le mercure donne naissance à de l'eau, de même que quand on y met le feu par l'étincelle électrique. On mêle une partie d'éponge de platine avec quatre parties d'argile, et l'on donne au tout la forme d'une boule. On fixe à cette boule un fil de platine, que l'on peut unir à un fil de fer délié et rougi. Après que la boule a été légèrement rougie, on l'introduit, à travers le mercure, dans le mélange. La combinaison du gaz hydrogène et du gaz oxigène s'opère ainsi peu à peu, lorsqu'on a ajouté de l'argile en quantité convenable. Dès que le volume du mélange gazeux ne diminue plus, on retire la boule du tube par le moyen du fil de fer, et on détermine le volume du gaz restant. Du reste, on procède ainsi qu'il a été dit précédemment.

L'emploi de l'éponge de platine présente ce grand avantage qu'il dispense d'avoir, pour examiner le mélange gazeux, un tube de verre dans lequel des fils métalliques aient été mastiqués ou soudés par la fusion. Cependant il ne conduit pas à un résultat si exact que l'inflammation du mélange gazeux par l'étincelle électrique. C'est pourquoi on ne doit jamais se servir de l'éponge de platine dans des expériences qui exigent une grande précision. Lorsqu'au contraire la quantité de l'un des gaz l'emporte tellement sur celle de l'autre, dans le mélange gazeux, qu'on ne peut plus enflammer celui-ci par l'étincelle électrique, il y a un grand avantage à employer ces boules de platine; seulement elles doivent alors contenir davantage de platine et moins d'argile. Suivant *Turner* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. II, S. 210), ce moyen détermine encore la combinaison des deux gaz, lors même que l'un est à l'autre dans la proportion d'un à cent. Cependant il est nécessaire, en pareil cas, d'avoir recours à des tubes d'un plus grand diamètre, parce que l'expérience dure bien plus long-temps dans ceux qui sont étroits.

Dans ces expériences, comme en général dans toutes les analyses quantitatives de gaz, il est absolument nécessaire, surtout quand on opère sur des quantités considérables, de consacrer une attention spéciale à trois circonstances dont on n'a pas besoin de s'occuper dans l'analyse quantitative de corps solides, et qui sont la température, la pression et l'humidité des gaz. Lorsqu'on n'a pas égard à ces circonstances, on ne peut ni déduire le poids d'un gaz de son volume, ni comparer ensemble les volumes de gaz mesurés à des époques différentes. Même lorsqu'on ne néglige qu'une seule de ces précautions, les résultats auxquels on arrive peuvent souvent être frappés d'erreurs graves.

Manière de faire entrer en ligne de compte la température, la pression et l'humidité dans les expériences sur les gaz. — Le point dont il faut avant tout tenir un compte exact, c'est la température du gaz. En général on la mesure au moyen d'un thermomètre suspendu le plus près possible du vase qui renferme le gaz. Cependant on ne peut compter avec certitude sur les indications d'un pareil thermomètre que quand le gaz et l'air ambiant sont à la même température. Avant de prendre le volume du gaz, il faut donc s'assurer d'abord si cette circonstance a lieu. A-t-on, par exemple, fait détoner un mélange de gaz hydrogène et de gaz oxigène, on doit, pour mesurer le gaz restant, attendre jusqu'à ce que sa température se soit abaissée au degré de l'air qui remplit l'appartement. S'il arrive, comme cela se voit quelquefois, que la température de l'appartement n'est plus la même après qu'avant la détonation, lorsqu'on a mesuré le volume du mélange, il faut, pour pouvoir bien comparer entre eux les volumes du mélange et du résidu gazeux, réduire l'un et l'autre à ce qu'ils seraient à une température égale, par exemple à 0° centig.

Cette réduction s'opère le plus facilement au moyen de la table suivante basée sur ce que tous les gaz se dilatent de 0,00375 ou de 3/800 de leur volume à 0° pour chaque degré du thermomètre centigrade dont on élève leur température :

Température en degrés centigrades.	Volume du gaz.	Température en degrés centigrades.	Volume du gaz.	Température en degrés centigrades.	Volume du gaz.
0°	800	10°	830	20°	860
1	803	11	833	21	863
2	806	12	836	22	866
3	809	13	839	23	869
4	812	14	842	24	872
5	815	15	845	25	875
6	818	16	849	26	878
7	821	17	851	27	881
8	824	18	854	28	884
9	827	19	857	29	887

La table n'est développée ici que pour des degrés entiers et supérieurs à 0°. Cependant elle suffit pour trouver très-facilement les volumes pour des fractions de degrés et pour des degrés au-dessous de zéro; quant à ces derniers, il suffit de retrancher 3 de 800 pour chaque degré.

Supposons maintenant que le mélange ait respectivement occupé 145 centimètres cubes à la température 10° cent., et 62 centimètres cu-

bes à 10° cent., avant et après la détonation, et qu'on veuille savoir à combien pour cent du volume employé s'élève celui du résidu. La table fait voir qu'un gaz qui, à 10°, occupe 830 volumes, n'en remplit que 800 à 0°. Pour trouver le volume x qu'occuperaient à 0° les 145 centimètres cubes mesurés à 10° cent., on établira par conséquent la proportion 830 : 800 :: 145 : x, qui donnera 139,76 centimètres cubes pour x ou pour le volume à 0°. La table montre de plus que le volume 840 à 15° cent., est égal au volume 800 à 0° cent. : le volume y que les 63 centimètres mesurés à 15° cent., rempliraient à 0° cent., se déduira par conséquent de la proportion 840 : 800 :: 63 : y, qui donnera y = 60,43. Le rapport de x et y est par conséquent = 139,76 : 60,43 = 100 : 43,53.

Tous les gaz se dilatant d'après la même loi par la chaleur, la température ne trouble pas le rapport qui vient d'être cité. Par conséquent lorsqu'on veut seulement connaître ce rapport, il n'est pas nécessaire de réduire les deux gaz à 0°, mais on n'a qu'à ramener l'un d'eux à la température de l'autre. Dans l'exemple précédent il suffit de réduire les 63 centimètres cubes, mesurés à 15°, au volume qu'ils occuperaient à 10°, c'est-à-dire à la température des 145 centimètres cubes. La table fait voir que, sous le même poids, 840 volumes à 15° cent., égalent 830 volumes à 10°; on a donc la proportion 840 : 830 :: 63 : x, d'où x ou le volume qu'occuperaient à 10° les 63 centimètres cubes mesurés à 15° cent., = 61,64 centimètres cubes. Or, 145 : 61,64 comme le rapport précédent 139,76 : 60,43 = 100 : 43,53.

Si l'un des gaz a été mesuré à une température inférieure à 0°, par exemple à − 5°, et qu'on veuille connaître son volume à 0°, il faut multiplier le volume mesuré par 800 et le diviser par 800 − 5 × 3 = 785.

L'observation de la pression que supportent les gaz dont on doit faire l'analyse est une seconde circonstance à laquelle il est nécessaire d'avoir égard lorsqu'on veut obtenir des résultats exacts. D'après la loi de *Mariotte*, les volumes qu'un même gaz occupe à la même température et sous des pressions différentes varient, comme on sait, en raison inverse de ces pressions. Il est par conséquent facile de faire subir la correction nécessaire au volume du gaz dont on a pris la mesure. Cependant il faut ici distinguer deux cas : ou bien le niveau du liquide qui sert à isoler le gaz est le même à l'intérieur et à l'extérieur de l'éprouvette ou de la cloche, ou bien le liquide se trouve à une plus grande hauteur en dedans qu'au dehors. Ce dernier cas se présente lorsque le volume primitif du gaz est devenu plus petit par déflagration ou par absorption, et que la profondeur de la cuve ne permet pas d'abaisser l'éprouvette d'une quantité suffisante pour que le liquide reprenne à l'intérieur le même niveau qu'à l'extérieur.

Dans le premier cas, c'est-à-dire lorsque le liquide qui isole le gaz, et qui est ordinairement le mercure, a le même niveau au dedans et au dehors, le gaz emprisonné éprouve exactement la même pression que l'air ambiant, et alors cette pression est chaque fois indiquée par l'état du baromètre. D'après cela, lorsqu'on procède à une expérience pareille à celle dont il vient d'être question, dans laquelle on fait détoner des gaz, et qui exige par conséquent qu'on mesure deux fois le volume du gaz pendant un certain intervalle de temps, lorsque, dis-je, on fait une telle expérience et que l'état barométrique change pendant cet intervalle, les volumes correspondans du gaz sont inversement proportionnels aux états du baromètre lors du premier et du second mesurages, pourvu toutefois que aux deux moments dont il s'agit les niveaux intérieur et extérieur du mercure aient été les mêmes, comme je viens de le dire. Si, par exemple, la hauteur du baromètre a été de 700 millimètres au moment où on a mesuré le mélange primitif de gaz oxygène et de gaz hydrogène, et que cette hauteur n'ait été que de 730 millimètres lorsque ensuite on a mesuré le gaz restant après la détonation, le volume mesuré de ce résidu : celui qu'il aurait occupé dans le cas où le baromètre serait resté au même état :: 700 : 730. On doit par conséquent multiplier le volume mesuré par 730 et le diviser par 700.

On suppose ici que la température du gaz n'ait pas changé; il faut en outre que les états barométriques dont il vient d'être question, aient déjà été réduits à la même température, car il résulte d'autres faits que la pression de l'atmosphère ne peut être directement proportionnelle aux différentes hauteurs de la colonne mercurielle dans le baromètre, si ce n'est dans le cas où ce métal a toujours la même température. Cette invariabilité de la température étant impossible à réaliser, les baromètres portent, aussi près que possible de la colonne mercurielle, un thermomètre, dont les indications peuvent être considérées comme l'expression très-approchée de la température du mercure dans le tube. Il sera facile d'opérer la correction demandée au moyen de ces indications et du coefficient de dilatation connu du mercure, qui est de 1,5550 pour chaque degré du thermomètre centigrade, ou, ce qui est plus commode encore, au moyen des tables qui existent déjà sur cette matière.

Dans l'autre cas, où le liquide qui isole le gaz est plus élevé au dedans qu'au dehors de la cloche, le gaz inclus ne supporte pas toute la pression de l'atmosphère, mais cette pression moins le poids d'une colonne du liquide isolant dont la hauteur serait égale à la différence des deux niveaux. Lorsque le liquide isolant est le mercure, on n'a qu'à défalquer la différence dont il vient d'être question de l'état barométrique observé en même temps que cette différence, pour obtenir la pression du gaz emprisonné. Mais lorsque le liquide n'est pas le mercure, il faut d'abord multiplier la différence des niveaux in-

térieur et extérieur par la pesanteur spécifique du liquide, et la diviser par la pesanteur spécifique du mercure, avant de pouvoir retrancher cette différence de l'état barométrique pour trouver la pression du gaz intérieur. Ce calcul est basé sur ce que les pressions exercées par des colonnes égales de différents liquides sont en raison inverse des pesanteurs spécifiques de ces liquides.

Il arrive souvent que non-seulement le mercure qui sert, la plupart du temps, de liquide isolant, est plus élevé au dedans qu'au dehors, mais encore qu'il repose aussi sur le mercure intérieur un liquide dont on a fait usage pour opérer l'absorption de quelque gaz emprisonné. Dans ce cas il faut avoir recours à l'un et l'autre calcul à la fois. Supposons que l'état barométrique soit de 762 millimètres, que le mercure s'élève intérieurement de 4 millimètres au-dessus de son niveau extérieur, et qu'il y ait sur la surface intérieure du mercure une couche de potasse caustique dissoute ayant une hauteur de 10 millimètres et une pesanteur spécifique de 1,30. La pesanteur spécifique du mercure étant de 13,6, la pression due à la couche de lessive potassique sera égale à la pression d'une couche mercurielle ayant $10 \times \frac{1,30}{13,6}$ ou un millimètre de hauteur, et la pression supportée par le mélange gazeux qui se trouve dans l'éprouvette, s'élèvera par conséquent à 762 — 4 — 1 = 757 millimètres.

A la rigueur, il faudrait aussi ramener la différence de hauteur entre les niveaux intérieur et extérieur du mercure à la température du mercure contenu dans le baromètre, et déterminer pour la même température les pesanteurs spécifiques du mercure et du liquide qui le surnage. Cependant il est permis de négliger cette correction, lorsque la différence entre les niveaux du métal et la hauteur du liquide superstagnant ne sont pas très considérables. En général, l'influence due au changement de l'état barométrique n'étant que petite, la plupart du temps, il suffit ordinairement de connaître cet état à moins d'un demi-millimètre près.

Si le niveau extérieur du mercure dépassait le niveau intérieur, il faudrait élever l'éprouvette jusqu'à ce que celui-ci fût égal ou supérieur à celui-là.

On réduit ordinairement la tension d'un gaz à l'état barométrique de 760 millimètres, quand il s'agit d'expériences exactes, surtout quand on veut inférer le poids d'un gaz de son volume, non qu'il y ait nécessité de prendre plutôt ce point de départ que tout autre, mais parce que les indications exactes sur le poids des gaz sont ramenées à cet état barométrique et qu'en outre la pression moyenne de l'air, dans les endroits qui ne sont pas très-élevés au-dessus de la mer, balance à peu près une colonne mercurielle de 760 millimètres de longueur. Dans les expériences où il s'agit seulement de comparer les volumes des gaz, on peut réduire ceux-ci à un état barométrique quelconque, pourvu que cet état soit le même pour tous les volumes.

La troisième circonstance à laquelle il faut encore avoir égard, est l'humidité contenue dans le gaz. Lorsqu'on fait détoner de l'air atmosphérique avec du gaz hydrogène, pour déterminer son contenu en gaz oxygène, on ne peut pas prendre immédiatement pour du gaz oxygène le tiers du volume dont le gaz se condense par la déflagration, même quand on a bien desséché préalablement le mélange détonant, puisqu'une partie de l'eau produite se réduit en vapeurs et augmente ainsi le volume du résidu gazeux. Par la même raison lorsqu'on fait absorber quelque principe constituant d'un mélange gazeux sec par une liqueur aqueuse, ce qui disparaît n'indique pas le volume du gaz absorbé, mais ce volume moins celui de la vapeur d'eau fournie par la liqueur. De même on ne trouve exactement le poids d'un gaz humide ou recueilli sur l'eau, au moyen de son volume, qu'en faisant entrer en ligne de compte la vapeur d'eau qu'il contient, les tables qui indiquent les poids des gaz au moyen de leur volume étant fondées sur la supposition que ces gaz sont parfaitement secs.

Ici il convient de remarquer que l'espace occupé par les gaz permanens peut être complétement ou incomplétement saturé de vapeur aqueuse. Le premier cas se présente toujours lorsque l'eau ou la liqueur aqueuse est en excès.

Lorsque l'espace renferme toute la vapeur d'eau qu'il peut contenir en vertu de la température du gaz, on peut trouver facilement la part pour laquelle cette vapeur contribue, par son élasticité, à la pression totale du gaz ou du mélange gazeux humide, et calculer avec la même facilité, au moyen de cette donnée, la pression exercée par le gaz sec ou le mélange gazeux sec, ainsi que le volume que ce gaz ou ce mélange gazeux occuperait sous une pression déterminée. Car il est de fait qu'à chaque température la vapeur aqueuse ou en général la vapeur de tout autre liquide volatil ne peut atteindre qu'un certain maximum de tension limité par cette température, et qu'elle atteint toujours ce maximum de tension si le liquide est en excès, que l'espace dans lequel il se répand soit vide ou occupé par un ou plusieurs gaz. La pression exercée par un gaz saturé d'humidité se compose par conséquent de la pression du gaz sec et de celle de la vapeur aqueuse. La table suivante, empruntée de *Biot*, permet de trouver cette dernière pression ou la force élastique de la vapeur d'eau, pour les températures auxquelles se font les expériences sur les gaz.

TEMPÉRATURE.	FORCE ÉLASTIQUE en millimètres.	TEMPÉRATURE.	FORCE ÉLASTIQUE en millimètres.	TEMPÉRATURE.	FORCE ÉLASTIQUE en millimètres.
−11° C.	2,46	+ 3° C	6,12	+ 17° C.	14,47
10	2,63	4	6,52	18	15,35
9	2,81	5	6,95	19	16,29
8	3,01	6	7,40	20	17,31
7	3,21	7	7,87	21	18,32
6	3,43	8	8,38	22	19,42
5	3,66	9	8,91	23	20,74
4	3,91	10	9,48	24	21,81
3	4,17	11	10,07	25	23,09
2	4,43	12	10,71	26	24,43
1	4,75	13	11,38	27	25,88
0	5,06	14	12,09	28	27,39
+ 1	5,39	15	12,84	29	29,03
2	5,75	16	13,63	30	31,64

A-t-on maintenant déterminé de la manière indiquée précédemment, la pression que supporte le gaz ou le mélange gazeux humide, et déterminé en même temps sa température, pour obtenir la pression qui agit sur le gaz ou sur le mélange gazeux sec, on n'a qu'à prendre dans la table ci-dessus la force élastique de la vapeur d'eau relative à cette température, et la déduire de la pression dont il s'agit. Supposons qu'après déduction de la différence de hauteur entre les niveaux intérieur et extérieur du mercure, et correction à cause de la couche d'eau qui surnage le mercure intérieur, on trouve que la pression supportée par le gaz est de 757 millimètres, et soit de plus sa température de + 11° C., la table fait voir qu'il faut défalquer 10,07 millimètres pour la vapeur d'eau, et que par conséquent la pression à laquelle le gaz sec est soumis s'élève à 746,93 millimètres.

Si la liqueur aqueuse qui repose sur la surface intérieure du mercure n'est pas de l'eau pure, mais, par exemple, une dissolution saline, on ne peut à la rigueur employer la table ci-dessus; car la vapeur d'eau a un maximum de tension plus faible quand elle est en contact avec une dissolution saline que lorsqu'elle communique avec de l'eau pure, quelle que soit d'ailleurs la température. Si donc on voulait dans ce cas opérer très exactement la correction due à la vapeur aqueuse, on devrait déterminer par une expérience particulière la force élastique de la vapeur de la dissolution saline employée pour la température du gaz isolé par cette dissolution. Cependant lorsque la dissolution n'est pas très concentrée, les tensions indiquées par la table ci-dessus procurent déjà un degré d'approximation suffisant.

Lorsque le gaz ou le mélange gazeux soumis à l'expérience n'est pas saturé de vapeur d'eau, lorsqu'il n'arrive ni avant ni pendant l'opération en contact avec un excès d'eau, on ne peut en aucune façon appliquer la table ci-dessus. Dans ce cas il faudrait ou saturer complétement le gaz humide de vapeur aqueuse, en ajoutant de l'eau, et calculer d'après la méthode indiquée la pression du gaz sec même, ou, ce qui vaudrait mieux, le délivrer complétement de toute l'eau en y introduisant un fragment de chlorure calcique fixé à un fil de fer et l'y maintenant aussi longtemps que durerait l'absorption.

En général il ne faut pas sans nécessité mettre les gaz pendant l'analyse en contact avec de l'eau ou avec une liqueur aqueuse, surtout lorsque celles-ci sont en grande quantité, parce qu'elles absorbent toujours une portion du gaz plus ou moins grande et difficile à déterminer avec certitude.

Enfin une quatrième circonstance à laquelle il faudrait avoir égard dans l'analyse des gaz, serait la capillarité. Après qu'on a ramené au même niveau le mercure situé à l'intérieur et à l'extérieur de la cloche qui contient le gaz, celui-ci supporte une pression qui, rigoureusement parlant, n'est pas encore celle de l'atmosphère. En effet si l'on verse du mercure dans deux vases ouverts par le haut et d'une largeur inégale, et qu'on fasse communiquer ces vases entre eux, le métal atteindra, en vertu de la capillarité, une plus grande hauteur dans le tube étroit que dans le vase plus spacieux. L'inverse a lieu pour l'eau et pour tout liquide qui mouille le verre. Élevés davantage dans les vaisseaux étroits que dans les vaisseaux d'un plus grand diamètre, ces liquides font que le gaz supporte une pression supérieure à celle de l'atmosphère, lorsqu'on met leurs surfaces au même niveau en dedans et au dehors du tube de verre. Cependant si le diamètre du tube dépasse seulement un demi pouce, la différence et la correction qu'elle nécessite, sont tellement insignifiantes qu'on peut les négliger tout-à-fait.

Dans toutes les expériences sur les gaz il y a lieu d'appliquer à la fois les trois corrections dont nous nous sommes occupés jusqu'ici et qui résultent de la température, de la pression et de l'humidité. Peu importe, quant au fond, l'ordre suivant lequel on exécute ces trois corrections, le mieux est cependant d'opérer d'abord la correction due à la pression, ensuite celle qui est relative à la vapeur d'eau et qui, à proprement parler, n'est aussi qu'une correction de la pression, et enfin celle qui concerne la température.

Il est encore une circonstance à laquelle on doit avoir égard, et sur laquelle *Faraday* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. VIII, S. 124) a le premier appelé l'attention. En effet, les gaz secs, lorsqu'on les conserve sur du mercure, sont, au bout d'un long espace de temps, remplacés par de l'air atmosphérique. Ce phénomène tient probablement à ce que le contact entre le verre et le mercure n'est point parfait, et à ce qu'il reste entre les deux corps assez d'espace encore pour que l'échange des gaz ne

puisse pas être totalement empêché. Cependant l'échange complet n'a guère lieu qu'au bout d'une année. Il ne faut donc pas différer trop long-temps l'analyse des gaz, quand on les conserve sur du mercure.

Manière de séparer le gaz hydrogène du gaz nitrogène, et le gaz nitrogène du gaz oxigène. Analyse de l'air atmosphérique. — L'analyse d'un mélange de gaz oxigène avec du gaz nitrogène, ou de gaz hydrogène et de gaz nitrogène, s'exécute absolument de la même manière que celle qui vient d'être décrite. C'est pourquoi j'ai pu me dispenser, dans les chapitres précédents, de tracer la marche qu'on doit suivre dans les opérations de ce genre. Si le mélange gazeux est composé de gaz hydrogène et de gaz nitrogène, on en détermine le volume, et on y ajoute à peu près la moitié de ce volume de gaz oxigène. Ensuite on détermine de nouveau le volume du mélange gazeux, et l'on fait passer l'étincelle électrique à travers. La diminution du volume donne aisément la quantité de gaz hydrogène qui se trouvait dans le mélange, et qui s'élève aux deux tiers du volume du gaz qui a disparu. Lors même que la totalité du gaz sur lequel on opère aurait consisté en hydrogène, la quantité de gaz oxigène qu'on y a ajoutée aurait été suffisante pour le convertir en eau. Le gaz qui reste après la détonation n'est que du nitrogène, plus l'oxigène qui a été mis de trop. On détermine le volume du gaz nitrogène en déduisant le volume du gaz hydrogène de celui du mélange gazeux qui a été mis en expérience.

Lorsqu'un mélange gazeux est composé de gaz oxigène et de gaz nitrogène, comme, par exemple, l'air atmosphérique, la marche de l'analyse est la même, seulement alors, au lieu d'oxigène, c'est du gaz hydrogène qu'on ajoute. Il est un peu plus difficile de se procurer de petites quantités d'hydrogène que de petites quantités d'oxigène. S'il n'y a pas nécessité à ce que le gaz hydrogène qu'on ajoute soit parfaitement exempt de vapeur aqueuse, on le dégage d'un flacon contenant du zinc et de l'acide sulfurique étendu. Le flacon où l'on met le zinc sur lequel on verse de l'eau, doit être hermétiquement fermé avec un bouchon de liége percé de deux trous, l'un de ces trous livre passage à un entonnoir à long col, qui descend presque jusqu'au fond du flacon, par l'autre passe un tube de dégagement en verre. Il est bon d'employer un très-petit flacon. Après avoir versé l'acide sulfurique par l'entonnoir, il faut encore attendre jusqu'à ce que le gaz hydrogène ait chassé tout l'air atmosphérique de l'appareil, et qu'il brûle tranquillement lorsqu'on y met le feu. Du reste le dégagement du gaz doit avoir lieu avec beaucoup de lenteur, afin que ce dernier n'entraîne pas trop d'eau. Il est nécessaire que le gaz hydrogène qu'on emploie pour ces expériences soit pur. C'est pourquoi il faut toujours le préparer avec du zinc distillé.

On laisse alors parvenir assez de gaz hydrogène dans le mélange gazeux pour que le volume de celui-ci soit doublé. Cette quantité de gaz hydrogène serait suffisante pour convertir en eau la totalité du gaz qu'on examine, si celui-ci n'était que de l'oxigène et ne contenait pas du tout de nitrogène. Cependant lorsqu'on veut analyser l'air atmosphérique, qui contient près de quatre volumes de gaz nitrogène contre un de gaz oxigène, on ajoute moins d'hydrogène, environ la moitié du volume du mélange gazeux. Après avoir mesuré exactement le volume du gaz qui a été ajouté, on fait passer une étincelle électrique à travers le mélange. Le tiers de la diminution de volume indique, comme toujours, le volume du gaz oxigène dans le mélange gazeux mis en expérience. La quantité du gaz oxigène donne celle du gaz nitrogène. Si le mélange de gaz oxigène et de gaz nitrogène s'élevait à 15 volumes, et qu'après l'addition de 7 volumes d'hydrogène, la combustion opérée par l'étincelle électrique eût fait disparaître 9 volumes de ces 22, les 15 volumes en contenaient 3 de gaz oxigène et 12 de gaz nitrogène.

A peine est-il nécessaire, en analysant l'air atmosphérique, d'exécuter la correction relative à l'humidité du gaz mesuré après la détonation, parce que l'air sur lequel on opère n'est pas parfaitement sec, et que le gaz hydrogène qu'on y ajoute est ordinairement fort humide.

Si le mélange gazeux est composé de gaz oxigène, de gaz hydrogène et de gaz nitrogène, on en prend une partie, à travers laquelle, après en avoir déterminé exactement le volume, on fait passer l'étincelle électrique, sans y rien ajouter. Après la détonation, le gaz nitrogène reste mêlé soit avec du gaz oxigène, soit avec du gaz hydrogène. On ajoute alors de l'oxigène, pour voir si le passage de l'étincelle électrique à travers le mélange déterminera encore une diminution de volume. Si cet effet a lieu, c'est une preuve qu'après la première détonation il restait du gaz nitrogène et du gaz hydrogène, et l'on peut alors aisément déterminer la composition du mélange gazeux. Mais s'il ne s'opère aucune diminution de volume, le résidu gazeux de la détonation est un mélange de gaz nitrogène et de gaz oxigène. On y fait passer du gaz hydrogène et l'on produit une détonation, puis, de la quantité de gaz oxigène calculée d'après la diminution du volume, on déduit celle de ce gaz qui a été ajoutée auparavant.

On a proposé, pour l'analyse de ces mélanges gazeux, et principalement pour celle de l'air atmosphérique, plusieurs autres méthodes, qui ne donnent cependant pas des résultats aussi certains que celle qui vient d'être décrite. Je puis donc les passer ici sous silence. Les plus usitées parmi les méthodes qui consistent à faire absorber le gaz oxigène, sont celles dans lesquelles on opère cette absorption à l'aide du phosphore, du gaz oxide nitrique et du sulfure potassique.

La meilleure méthode d'analyser l'air atmosphérique, après celle qui consiste à déterminer

son contenu en oxigène par l'inflammation avec du gaz hydrogène, paraît être la suivante que *Brunner* a proposée (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XXVII, S. 1) et dans laquelle on détermine l'oxigène en faisant passer un volume déterminé d'air sur du fer très divisé qui s'oxide par ce moyen et dont le poids s'accroît ainsi d'une quantité égale au poids de l'oxigène contenu dans l'air employé. On prépare le fer en réduisant son oxide par le gaz hydrogène. L'appareil qu'on emploie dans cette analyse est semblable à celui dont *Brunner* se sert pour la détermination de l'eau contenue dans l'air atmosphérique, et qui est représenté Pl. II, fig. 13.

Indépendamment du gaz nitrogène et du gaz oxigène, l'air atmosphérique contient encore de très petites quantités de gaz acide carbonique et de gaz aqueux. On possède, pour déterminer la quantité de ce dernier, plusieurs instruments, qui portent les noms d'hygromètres, mais à l'aide desquels on ne peut cependant reconnaître que d'une manière indirecte la proportion d'eau contenue dans l'air atmosphérique.

Brunner (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XX, S. 274) se sert d'un appareil fort simple pour déterminer immédiatement la quantité d'eau existante dans l'air atmosphérique (Pl. II, fig. 12). Un flacon cylindrique *a* est muni d'un robinet et rempli d'eau. On y adapte hermétiquement en *c* un tube de verre *d e* courbé à angle droit, dont la branche horizontale contient quelques petits morceaux de chlorure calcique, que du coton peu serré, placé en *d* et en *e*, empêche de tomber. En *d*, on adapte, au moyen d'un tube en caoutchouc, le tube *g f*, qui contient une substance hygroscopique. *Brunner* emploie à cet effet autant d'asbeste fine qu'il en faut pour garnir la paroi du tube, et pour multiplier la surface frappée par le courant d'air, autant qu'il est possible de le faire, sans mettre trop d'obstacle au passage de ce dernier. L'asbeste est ensuite humectée, aussi uniformément que faire se peut, avec de l'acide sulfurique anglais ordinaire. Suivant *Brunner*, l'acide sulfurique mêlé avec de l'asbeste est préférable au chlorure calcique. On a soin, avant l'expérience, de peser exactement le tube.

Tout étant disposé ainsi, on ouvre le robinet, et on laisse écouler l'eau du flacon *a*. Cette eau est reçue dans un autre flacon *i*, où l'on peut la mesurer. Elle est remplacée par un égal volume d'air atmosphérique, qui doit arriver par le tube *g f*, dans l'intérieur duquel il abandonne à l'acide sulfurique l'eau dont il se trouve chargé. Afin que cette soustraction se fasse aussi complètement que possible, il faut que la vitesse avec laquelle l'eau coule par le robinet, soit réglée jusqu'à un certain point. Si l'écoulement était trop rapide, il pourrait se faire qu'une partie de l'eau contenue dans l'air ne fût point absorbée par l'acide sulfurique.

Si, après l'entier écoulement de l'eau, on pèse le tube *g f*, l'excédant de poids qu'il présente indique la quantité d'eau contenue dans un volume déterminé de l'air. Les morceaux de chlorure calcique qui ont été introduits dans le tube *d e* servent à empêcher qu'une très-petite quantité de vapeur aqueuse provenant de l'eau du flacon *a* aille, à travers ce tube, augmenter le poids de l'acide sulfurique.

Saussure (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XIX, S. 391) emploie, pour mesurer le gaz acide carbonique de l'air atmosphérique, un ballon d'une capacité connue, qui a une ouverture étroite et susceptible d'être bien fermée. Après qu'on a vidé ce ballon par le moyen de la machine pneumatique, et qu'on y a introduit l'air dont on se propose de faire l'analyse, on y verse de l'eau de baryte, on le bouche, et on le secoue bien, puis on le laisse en repos pendant longtemps. Cependant l'eau de baryte ne doit pas rester au delà de quelques jours en contact avec l'air, parce qu'autrement, outre du carbonate barytique, il se formerait des cristaux de sursulfide de barium. Le carbonate barytique qui a été produit est enlevé par deux opérations. Dans la première, on retire l'eau de baryte, avec le précipité qui y nage, on la laisse déposer, on décante le liquide clair, on lave le précipité et on le dissout dans de l'acide hydrochlorique. La seconde opération consiste à verser de l'acide hydrochlorique dans le ballon, pour détacher de ses parois le carbonate barytique qui pourrait y être resté adhérent. On mêle ensuite les deux liqueurs hydrochloriques l'une avec l'autre, et on les précipite en y versant de l'acide sulfurique. D'après la quantité qu'on obtient de sulfate barytique on calcule celle d'acide carbonique qui existait dans le carbonate barytique.

Pour déterminer l'acide carbonique qui existe dans l'air atmosphérique, *Brunner* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XXIV, S. 569), se sert d'une méthode semblable à celle qu'il emploie pour déterminer la quantité d'eau contenue dans le même air. Le flacon *a*, qui est rempli d'eau sert à l'introduction et au mélange de l'air. On y adapte un tube pareil à celui dont il vient d'être question, si ce n'est qu'il doit avoir, dans le cas actuel, 2 à 2 1/2 pieds de long et 3 à 3 1/2 lignes de large. Ce tube est recourbé pour la commodité du travail. La partie du tube qui regarde le flacon et qui a un pied de long contient de l'asbeste avec de l'acide sulfurique. L'autre partie renferme de l'hydrate calcique, qu'on sépare de l'asbeste et de l'acide sulfurique en introduisant un peu de coton dans la courbure du tube. Un autre tube également garni d'acide sulfurique et d'asbeste communique avec celui dont il vient d'être question, on pèse ce tube à part.

L'air dont on détermine le volume en mesurant celui de l'eau écoulée, dépose l'humidité dans le tube mentionné en dernier lieu, en passant ensuite à travers la chaux, il abandonne aussi l'acide carbonique. Mais comme en arrivant jusqu'à la chaux il est tout-à-fait sec et par conséquent capable de s'humecter, il absorbe de l'eau

aux dépens de l'hydrate calcique, et cette eau doit lui être enlevée de nouveau dans la dernière partie du tube qui est remplie d'asbeste et d'acide sulfurique. Cela fait, il est évident que l'augmentation en poids du long tube qui est rempli en partie d'acide sulfurique et d'asbeste, en partie d'hydrate calcique, indique le poids de l'acide carbonique amené par l'air qu'on introduit dans l'appareil. De même l'accroissement en poids du tube garni seulement d'asbeste et d'acide sulfurique fait connaître le contenu de cet air en eau.

La chaux qu'on emploie dans ces expériences doit être bien cuite. Quand elle s'est parfaitement délitée par l'addition de quelques gouttes d'eau, on la mêle encore avec un peu plus d'eau, pour qu'en la remuant elle se prenne en petits grumeaux. Il faut s'efforcer d'atteindre ce degré d'humectation. Lorsque la chaux est trop sèche, son pouvoir absorbant n'est pas assez grand; lorsqu'elle est trop humide, on éprouve des difficultés à l'introduire par la courbure du tube.

Il ne faut pas consacrer un trop petit volume d'air à l'analyse, pour que l'augmentation de poids de la chaux soit assez grande.

Manière de séparer le gaz hydrogène du gaz nitrogène. Détermination de l'ammoniaque. — La manière dont on doit s'y prendre pour analyser un mélange de gaz nitrogène et de gaz hydrogène a été décrite précédemment. Il ne me reste plus qu'à montrer comment on peut séparer d'autres substances et déterminer quantitativement la combinaison chimique de l'hydrogène avec le nitrogène, c'est-à-dire l'ammoniaque. Beaucoup de difficultés se présentent souvent à écarter en pareil cas. La méthode qui procure les résultats les plus exacts dans l'analyse des combinaisons ammoniacales, consiste à déterminer les substances qui sont combinées avec l'ammoniaque, et à déduire ensuite la quantité de cette dernière d'après la perte qu'on a éprouvée. Comme il a été précédemment traité fort au long de la détermination quantitative des acides inorganiques, je n'ai pas besoin d'exposer la marche à suivre pour arriver à connaître, dans les sels ammoniques solubles, la quantité de l'acide qui s'y trouve combiné avec l'ammoniaque.

Lorsqu'on a déterminé quantitativement l'acide combiné avec l'ammoniaque dans une quantité pesée d'un sel ammonique, la perte en poids n'indique cependant que la quantité collective de l'ammoniaque et de l'eau contenues dans le sel. Toutes les combinaisons que l'ammoniaque forme avec les oxacides contiennent de l'eau, dont une partie au moins est toujours une condition de l'existence du sel, et ne peut être enlevée à ce dernier sans qu'en même temps il subisse une décomposition.

Quand on veut déterminer la quantité de l'ammoniaque dans une combinaison, on décompose celle-ci à chaud par une quantité déterminée d'une base forte, et on évalue la quantité de l'eau qui est mise à nu dans cette opération. Après la décomposition, l'augmentation du poids de la base qu'on a ajoutée indique la quantité de l'acide qui était combiné avec l'ammoniaque, ce qui fait ensuite connaître celle de l'ammoniaque et de l'eau mises en liberté, prises ensemble. Lorsqu'on a déterminé la quantité de l'eau dans le sel ammonique, rien n'est plus facile que de calculer d'après cela celle de l'ammoniaque.

Veut-on déterminer la quantité de l'ammoniaque d'après la perte, et évaluer immédiatement celle de l'eau qui est mise en liberté, on procède de la manière suivante. On introduit la quantité de sel ammonique sur laquelle on veut opérer dans un petit matras semblable à celui qui est représenté Pl. II, fig. 6. Comme ce matras a besoin d'être en verre très-fort, on ne peut pas le faire en soufflant un tube de verre, et il faut le prendre dans une verrerie. A défaut d'un pareil vaisseau, on se sert d'une petite cornue. Après avoir déterminé le poids du matras ou de la cornue, on y introduit la quantité jugée convenable du sel réduit en poudre fine, et on nettoie le col du vaisseau avec la barbe d'une plume, puis on pèse une seconde fois, et on apprend ainsi quelle est la quantité de sel qui va être mise en expérience. Cela fait, on introduit dans le matras de la chaux pure et pulvérisée, en prenant de préférence du marbre de Carrare calciné. Il faut mettre de cette chaux un poids un peu plus que double de celui du sel ammonique. On mêle aussi exactement que possible les deux substances l'une avec l'autre, en secouant le matras, et on pèse de nouveau. Puis on effile le col du matras à la lampe, et on le tire en une longue pointe, qu'on recourbe de manière à donner au vaisseau la forme d'une cornue. Si l'on se sert d'une cornue, on en tire également le col en pointe. Après cette opération, on pèse pour la quatrième fois le matras ou la cornue. Ensuite on adapte au col, par le moyen d'un tube en caoutchouc, un petit récipient *b*, semblable à celui qui est représenté Pl. II, fig. 7. Ce récipient est rempli de morceaux entiers d'hydrate potassique, et mis en communication avec un petit tube de verre *c*, également plein d'hydrate potassique. Le tube *c* et le récipient *b*, avec le tube de caoutchouc, sont pesés avant l'expérience.

L'appareil étant monté, on chauffe la boule de verre peu à peu, et on augmente ensuite la chaleur autant que possible. Le gaz ammoniaque ne tarde pas à se dégager, mais une partie de l'eau, retenue opiniâtrément par l'excès de chaux qu'on a mis et par le sel calcique qui s'est produit, ne se dégage que quand on chauffe la boule de verre aussi violemment qu'il est possible de le faire. Lorsque cette boule est d'un très-petit diamètre, la calcination peut avoir lieu sur une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, mais quand le vaisseau est plus grand, il faut recourir à un petit

fourneau alimenté par un feu de charbon à nu. Après le refroidissement on coupe le col de la cornue en *d*, et on en détermine le poids. Le récipient est pesé aussi avec le tube de verre et la pointe, puis on fait sécher la pointe, et on la pèse à part. On en déduit le poids de celui du récipient et du tube de verre, et on l'ajoute à celui de la cornue. La perte que la cornue a éprouvée par la calcination consiste dans le poids réuni de l'ammoniaque et de l'eau. L'augmentation de poids qu'a subie l'hydrate potassique indique la quantité d'eau contenue dans le sel ammoniaque sur lequel on a opéré, et d'après laquelle on calcule ensuite celle de l'ammoniaque.

Une circonstance désagréable a lieu dans cette expérience, c'est qu'il faut une chaleur si forte pour chasser entièrement l'eau de la cornue, que le verre de celle-ci s'en trouve souvent ramolli. Si l'expérience a lieu dans un petit fourneau, à feu nu, il peut se faire aussi qu'après le refroidissement la cornue ne puisse point être pesée d'une manière rigoureuse, ce qui est absolument indispensable. Or, comme dès le commencement de l'opération l'ammoniaque tout entière a été dégagée par une faible chaleur, et qu'il n'y a que l'expulsion complète de l'eau qui exige une température fort élevée, il vaut beaucoup mieux faire l'expérience de la manière suivante. On ne chauffe la cornue qu'à la flamme d'une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, et, après le refroidissement, on en détermine le poids, ainsi que celui du récipient et du tube de verre, en s'y prenant comme il vient d'être dit. La perte en poids qu'a éprouvée la cornue indique la quantité de toute l'ammoniaque et d'une partie de l'eau qui a été absorbée par l'hydrate potassique. Si alors on déduit l'augmentation de poids de l'hydrate potassique de la perte en poids qu'a subie la cornue, on connaît très-exactement la quantité d'ammoniaque qui existait dans le sel sur lequel on a opéré.

Lorsqu'on opère sur des quantités d'un sel ammoniaque qui soient faibles, et qui par exemple ne s'élèvent qu'à un ou deux grammes, il n'est pas nécessaire d'ajouter le récipient *b*. On peut alors faire immédiatement passer le col de la cornue à travers un bouchon, dans le tube rempli d'hydrate potassique.

Si, par l'application d'une très-forte chaleur, on chassait toute l'eau du sel calcique restant dans la cornue, on pourrait à la fois déterminer d'une manière immédiate et la quantité de l'eau et celle de l'ammoniaque. Pour cela, il faudrait mettre le col de la cornue en connexion avec un tube de verre rempli d'hydrate potassique, et unir ce dernier lui-même, par le moyen d'un anneau en caoutchouc, avec un autre tube de verre plein de chlorure calcique. Les deux tubes de verre devraient être pesés, chacun à part, avant l'expérience. L'augmentation de poids que l'hydrate potassique acquerrait, désignerait alors la quantité d'eau, et celle de chlorure calcique, la quantité d'ammoniaque, contenues dans le sel ammoniaque employé. Cependant la pratique n'a point encore décidé si l'on arriverait de cette manière à un résultat exact.

Il est quelques cas où l'on peut déterminer collectivement la quantité d'eau et celle d'ammoniaque dans un sel, par la diminution qu'éprouve le poids de ce dernier, quand on le calcine. C'est ce qui arrive à quelques sels doubles qu'un sel ammoniaque produit en s'unissant avec un autre sel à base fixe. La calcination a pour résultat que l'acide du sel ammoniaque se combine avec le sel à base fixe, et donne ainsi naissance à un sursel. Tel est le cas, par exemple, des sels doubles résultant de la combinaison du phosphate ou de l'arséniate ammonique avec d'autres phosphates ou arséniates.

On parvient aussi, par une faible calcination dans des vaisseaux ouverts, à déterminer collectivement la quantité d'eau et d'ammoniaque que contiennent des sels ammoniaques dont l'acide, même à l'état de pureté, est entièrement inattaquable par le feu, ou du moins ne se décompose que par l'action d'une très-forte chaleur. C'est ce qui a lieu pour les combinaisons de l'ammoniaque avec les acides titanique, molybdique, tungstique, antimonique, antimonieux, tantalique, etc. Parmi ces combinaisons il en est quelques-unes, en petit nombre, dans lesquelles, lorsqu'on les fait rougir à l'abri du contact de l'air, l'ammoniaque qui se décompose convertit l'acide en un degré inférieur d'oxidation.

On peut déterminer immédiatement la quantité de l'ammoniaque dans les sels ammoniaques, en combinant cet alcali avec de l'acide hydrochlorique et en transformant le chlorure ammonique, par le chloride platinique, en chlorure ammonico-platinique insoluble dans l'alcool. Lorsque le sel ammoniaque est soluble dans l'alcool, on en dissout une quantité déterminée dans ce véhicule et on ajoute à la dissolution celle du chlorure platinique dans le même véhicule et une petite quantité d'acide hydrochlorique, par ce moyen le sel double précité se forme sur-le-champ et se précipite. Moins l'alcool employé contient d'eau, plus ce sel se sépare complètement. On le filtre et on le lave bien avec de l'alcool. Si l'on s'est servi d'un filtre pesé, on peut, au moyen du poids du sel desséché, calculer son contenu en ammoniaque d'après les tables.

Cependant la méthode suivante est plus exacte et beaucoup moins compliquée : on calcine le sel double précité pour le convertir en platine métallique, et, après avoir déterminé le poids du résidu, on calcule, au moyen de ce poids, le contenu du sel en ammoniaque, en faisant usage des tables. On conçoit que dans ce cas il n'est pas nécessaire d'employer un filtre pesé. Cependant si la calcination du sel double n'est pas faite avec circonspection, il s'échappe

seulement une petite quantité du sel non décomposé, voire un peu de platine métallique, avec les vapeurs du chlorure ammonique et du chlore. Voici de quelle manière on évite aisément cette perte : au lieu de verser le sel double du filtre avant la calcination, on l'en enveloppe, et, après l'avoir introduit dans un creuset de platine et couvert celui-ci avec son couvercle, on le soumet pendant long-temps à une chaleur modérée, alors le filtre se carbonise lentement, et le chlorure ammonique ne se dégage qu'avec du chlore, sans entraîner mécaniquement la moindre quantité de sel double non décomposé. A la vérité il est alors plus difficile d'incinérer le charbon du filtre au moyen d'une chaleur plus forte, cependant on prévient par là toute perte en platine.

Lorsque le sel ammonique à analyser est bien soluble dans l'eau, mais non dans l'alcool, on l'emploie en dissolution aqueuse aussi concentrée que possible, on y ajoute de l'acide hydrochlorique, puis une dissolution de chlorure platinique dans l'eau, et enfin une quantité considérable d'alcool très-concentré. Le sel double qui se précipite est lavé avec de l'alcool. L'acide de tout sel ammonique soluble dans l'eau se dissout également dans l'alcool.

Cependant lorsque le sel ammonique est à la vérité soluble dans l'eau, mais se trouve mêlé avec d'autres sels qui ne contiennent point d'ammoniaque et qui soient solubles dans l'eau, et non dans l'alcool, mais dont les bases ne puissent pas, à l'instar de la potasse, former des sels doubles insolubles ou peu solubles avec le chlorure platinique, on précipite ces sels avec le sel double insoluble, en suivant la méthode qui vient d'être développée. On lave le précipité avec de l'alcool et on le traite de la même manière que le sel double seul, ensuite on calcine la combinaison et on l'arrose dans le creuset de platine avec de l'eau, qui laisse du platine très-divisé et dissout les autres sels. La grande densité du platine fait que ce métal se sépare aisément et d'une manière complète, surtout si on ajoute un peu d'acide hydrochlorique à l'eau et qu'on fasse chauffer le mélange, on n'éprouvera donc aucune difficulté à décanter la dissolution. On répète le lavage jusqu'à ce que tous les sels se soient dissous et qu'il reste du platine pur, qu'on pèse après l'avoir séché et calciné.

Lorsqu'au contraire le sel ammonique est complétement insoluble dans l'eau, on peut dans quelques cas le dissoudre au moyen de l'acide hydrochlorique et suivre ensuite la marche qui vient d'être tracée, dans d'autres cas on peut au contraire dégager l'ammoniaque à l'état gazeux de ces combinaisons au moyen d'une base énergique, et la dissoudre dans l'acide hydrochlorique pour la transformer en chlorure ammonico-platinique insoluble dans l'alcool, au moyen du chlorure platinique.

Dans le plus grand nombre de cas l'hydrate barytique convient le mieux pour opérer la décomposition du sel ammonique. Lorsqu'on emploie de l'hydrate potassique en sa place, il arrive souvent que les cornues dont on se sert dans les expériences éclatent après la caléfaction. Mais on peut souvent employer un mélange d'hydrate potassique avec beaucoup d'hydrate barytique.

On pèse le sel ammonique dans une petite cornue qui soit formée d'un verre épais et difficile à fondre et qui puisse supporter assez bien un changement de température sans casser. Ensuite on introduit dans la cornue un grand excès d'hydrate barytique, ou un mélange de cette terre avec de l'hydrate potassique, on mêle intimement le tout par l'agitation, et on recouvre le mélange avec de l'hydrate barytique. On tire alors le col de la petite cornue en une pointe longue et fine, qu'on conduit dans un petit flacon rempli d'eau jusqu'à la moitié environ de sa capacité. La pointe de la cornue doit se terminer à une distance d'environ 1/4 à 1/2 pouce de la surface de l'eau, le col de la cornue est adapté au flacon à l'aide d'un bouchon de liége. Un autre tube passant par ce bouchon se rend dans un second flacon qui contient de l'acide hydrochlorique. Ce tube plonge au-dessous de la surface de l'acide. La réunion de la cornue avec le premier flacon et celle de ce flacon avec le second sont hermétiques, le second flacon lui-même n'est pas bouché exactement.

On échauffe alors la cornue : le courant de gaz ammoniaque qui se dégage passe dans le premier flacon pour s'y dissoudre dans l'eau, et n'entraîne qu'une petite quantité d'air atmosphérique qui traverse l'acide du second flacon. Le peu de gaz ammoniaque qui accompagne cet air se dissout dans l'acide, et ce n'est qu'immédiatement au-dessous de ce liquide que s'élèvent quelques faibles nuages de chlorure ammonique pour retomber par leur propre poids.

Quand il ne se dégage plus de gaz ammoniaque, on cesse d'échauffer la cornue. On peut reconnaître que le développement du gaz est terminé, à ce que l'eau qui s'échappe de l'hydrate avec l'ammoniaque, reste dans le col et tend à remonter au moindre refroidissement de la cornue. Ce dégagement simultané d'eau fait en outre que la totalité de l'ammoniaque se rend dans le flacon, et qu'il n'en reste rien dans la cornue.

Aussitôt que la cornue se refroidit, l'acide monte du second flacon dans le premier et en remplit le vide avec des nuages de chlorure ammonique. Alors on scelle sur le champ la longue pointe de la cornue. Quand les nuages se sont dissous dans l'eau, on réunit ensemble le contenu du premier flacon et la portion de l'acide resté dans le deuxième flacon, et on décompose le mélange avec une dissolution de chlorure platinique en excès. Ensuite on évapore très-lentement le liquide, dans le bain d'eau, à peu près jusqu'à siccité, puis on l'arrose avec de l'alcool anhydre. Après quoi on fil-

tre le sel double insoluble qui se produit, on le dépouille par le lavage de la totalité du chlorure platinique qui peut y adhérer, et on le traite comme il a été dit précédemment.

Lorsqu'on veut dégager de la même manière l'ammoniaque tenue en dissolution, pour la déterminer quantitativement, on se sert d'un appareil semblable, sauf qu'il faut alors mettre la liqueur dans une cornue tubulée plus grande ou dans un matras, et l'y décomposer par l'hydrate barytique ou potassique. Dans cette expérience il peut arriver que la masse contenue dans le matras écume beaucoup, et même qu'elle sorte en partie du vase. Cet effet a lieu quand on se sert de l'hydrate potassique; aussi l'hydrate barytique mérite-t-il la préférence. On continue à faire bouillir la liqueur dans le matras, jusqu'à ce que la moitié de son eau ait passé à la distillation.

On peut se servir de cette méthode pour déterminer quantitativement l'ammoniaque dans les eaux minérales qu'on a concentrées avec circonspection en les évaporant au bain-marie.

L'ammoniaque contenue dans une combinaison solide peut encore être déterminée quantitativement, en traitant ces combinaisons au moyen de l'oxide cuivrique, comme les substances organiques, d'après une méthode que je développerai plus loin avec détail. Par ce traitement l'ammoniaque se transforme en gaz nitrogène dont on détermine le volume, et en eau qu'on pèse. Dans ces expériences il est difficile d'obtenir le gaz nitrogène exempt de toute trace de gaz oxide nitrique. On évite la production de ce gaz, en mêlant l'oxide cuivrique avec du cuivre métallique très divisé.

Les méthodes qui viennent d'être décrites servent à analyser non-seulement les combinaisons des oxacides avec l'ammoniaque, mais encore celles des hydracides avec ce même alcali. Quoique ces dernières combinaisons ne contiennent pas d'eau de cristallisation, on sait cependant que, quand on les décompose par des bases, l'oxigène de celles-ci et l'hydrogène des hydracides donnent naissance à de l'eau. Ces combinaisons présentent donc, dans la détermination quantitative de leurs parties constituantes, les mêmes phénomènes que les sels ammoniques formés par des oxacides.

Si de l'ammoniaque gazeuse se trouve mêlée avec d'autres gaz qui ne soient pas absorbés par l'eau, on la sépare par là de ces derniers. Cependant le chlorure calcique est également très-bien le gaz ammoniaque de tous les autres gaz avec lesquels il pourrait être mêlé.

Manière de séparer l'hydrogène du chlore, du brome, de l'iode et du cyanogène. — Les combinaisons de l'hydrogène avec du chlore, du brome, de l'iode et du cyanogène, ou les acides hydrochlorique, hydrobromique, hydriodique et hydrocyanique, sont déterminées quantitativement, dans leurs dissolutions aqueuses, d'après des méthodes qui ont déjà été en partie indiquées précédemment. On se sert d'une dissolution de nitrate argentique pour précipiter l'acide hydrochlorique. Le même réactif pourrait également être employé pour opérer la précipitation des acides hydrobromique et hydriodique. Il paraît être aussi celui qui convient le mieux pour la détermination quantitative de l'acide hydrocyanique. On calcule la quantité d'acide contenu dans la dissolution d'après celle du cyanure argentique qui se précipite; peut-être serait-il plus sûr de convertir le cyanure argentique en argent par la calcination, afin de calculer, par le poids de ce dernier, la quantité du cyanure, et d'après celle-ci, celle de l'acide hydrocyanique; cependant il faudrait alors qu'avec l'acide hydrocyanique la dissolution ne contînt point d'acide hydrochlorique.

La méthode qui vient d'être décrite pour la détermination quantitative de l'acide hydrocyanique paraît donner un meilleur résultat qu'aucune autre, dont on se sert néanmoins plus souvent. Celle-ci consiste à verser dans l'acide hydrocyanique aqueux d'abord une dissolution de potasse, puis une dissolution de fer contenant simultanément de l'oxide ferrique et de l'oxide ferreux, et enfin de l'acide hydro-chlorique étendu; on calcule la quantité de l'acide hydrocyanique d'après celle de bleu de Prusse qui se forme. Cependant cette méthode conduit presque toujours à des résultats inexacts.

Lorsque du gaz chloride hydrique est mêlé avec d'autres gaz qui sont presque entièrement insolubles dans l'eau, on se sert, pour le séparer, d'eau, qui l'absorbe sur-le-champ et d'une manière complète. On peut aussi le séparer du gaz acide carbonique en faisant passer dans le mélange gazeux, à travers le mercure, des morceaux de borax, qui absorbent le gaz chloride hydrique, et n'agissent point sur le gaz acide carbonique.

Manière de séparer l'hydrogène du carbone, et les gaz carbures d'hydrogène des autres gaz. — Les combinaisons du carbone avec l'hydrogène sont les unes gazeuses, les autres liquides et d'autres encore solides. On peut souvent les trouver mêlées ensemble, mais alors il est difficile de les séparer les unes des autres. Lorsqu'on rencontre un mélange des deux gaz carbures d'hydrogène, c'est-à-dire du carbure tétrahydrique (gaz des marais) et du carbure dihydrique (gaz oléfiant), ce qui a lieu dans le gaz employé à l'éclairage et qu'on obtient par la distillation de la houille et de l'huile, on les sépare l'un de l'autre, d'après *Henry* (Annales de Chimie et de Physique, T. XVIII, pag. 73), en les traitant par le chlore gazeux. Le chlore gazeux ne se combine, dans l'obscurité, qu'avec le gaz carbure dihydrique, et donne ainsi lieu à de l'éther chloré; sous l'influence de la lumière solaire, il se combine avec le gaz carbure tétrahydrique, en produisant de l'acide hydrochlorique et de l'acide carbonique. La séparation des deux gaz carbures d'hydrogène par le moyen du

chlore gazeux ne peut avoir lieu que sur l'eau, et non sur le mercure, attendu que ce dernier absorberait le gaz chlore. On commence par faire passer du gaz chlore, sur la cuve pneumato-chimique, dans un tube de verre gradué, et on en mesure le volume, puis on fait arriver dans ce tube le mélange gazeux qu'on se propose d'examiner, et qu'on a préalablement mesuré dans un autre tube de verre gradué. Plus il y a de gaz carburé dihydrique dans le mélange, moins on doit employer de chlore gazeux, parce qu'il ne faut alors qu'un volume de ce dernier gaz pour produire de l'éther chloré avec un volume de gaz carburé dihydrique. Afin que la réaction du chlore puisse s'exercer dans l'obscurité, ce qu'il y a de mieux, c'est de couvrir le tube de verre avec un étui en carton, précaution à peine nécessaire quand on exécute l'opération à la lumière artificielle. Lorsque le mélange est resté un quart d'heure en repos, tout l'éther chloré s'est séparé. On calcule alors, d'après la diminution du volume total, quel était celui du gaz carburé dihydrique, puisque ce dernier s'élève à la moitié du volume du gaz qui a disparu. On expose ensuite le mélange aux rayons du soleil, ou seulement à la clarté du jour, ce qui fait que le gaz carburé tétrahydrique est converti par le chlore en chloride hydrique dont l'eau s'empare sur-le-champ, et en acide carbonique. La conversion a lieu plus rapidement sous l'influence des rayons solaires que sous celle de la lumière diffuse. Si l'on a employé un excès de gaz chlore dans cette expérience, après la dissolution, le gaz restant, qui consiste en chlore et en acide carbonique, est absorbé complétement par une dissolution de potasse. Ce phénomène n'a point lieu quand on a mis trop peu de chlore, car il ne se produit alors que du gaz oxide carbonique, qui n'est pas absorbé par la dissolution de potasse. On ne l'observe pas non plus lorsque le mélange gazeux sur lequel on a opéré contient d'autres gaz encore. Il faut quatre volumes de chlore gazeux pour convertir un volume de gaz carburé tétrahydrique en acide carbonique et en chloride hydrique.

Cette méthode analytique ne peut pas donner des résultats aussi exacts que ceux auxquels on arrive dans d'autres analyses de gaz. Comme on est obligé de faire l'expérience sur l'eau, celle-ci dissout du gaz acide carbonique et du gaz chlore, de manière qu'on ne saurait mesurer rigoureusement le volume. Si, au contraire, on prend de l'eau qui soit saturée de chlore, il se forme de l'éther chloré dès l'instant même où on la fait traverser par le mélange gazeux, déjà mesuré, qu'on se propose d'examiner. En outre, après l'absorption du gaz carburé dihydrique, il se forme un peu de gaz éther chloré, dont la présence augmente un peu le volume du gaz qui n'a point été absorbé dans l'obscurité.

Si, après avoir introduit dans un tube semblable à celui qui est représenté Pl. II, fig. 11, un mélange d'un volume de gaz carburé tétrahydrique avec un peu plus d'un volume double du sien de gaz oxigène, on enflamme ce mélange par le moyen d'une étincelle électrique, il se convertit complétement en eau et en gaz acide carbonique. Le gaz acide carbonique qui se forme a exactement le même volume que le gaz carburé d'hydrogène mis en expérience. Après la décomposition, on détermine le volume du gaz acide carbonique obtenu en se servant de l'hydrate potassique d'après la méthode connue, et on le sépare ainsi du gaz oxigène qui a été mis en excès.

Lorsqu'on brûle de la même manière un volume de gaz carburé tétra-hydrogéné, avec un peu plus d'un volume triple du sien de gaz oxigène, il se convertit complétement aussi en eau et en gaz acide carbonique, mais le volume du gaz acide carbonique produit est double de celui du gaz carburé d'hydrogène sur lequel on a opéré.

Si un mélange gazeux est composé des deux gaz carburés d'hydrogène, on peut très-bien, d'après le volume du gaz acide carbonique qu'on obtient, trouver la proportion relative des deux carbures, pourvu qu'on ait eu soin préalablement de déterminer avec précision le volume du mélange. Dès que la décomposition est accomplie, on introduit de l'hydrate potassique dans le gaz, et, d'après la diminution du volume, on détermine le volume du gaz acide carbonique produit, qui doit toujours surpasser celui du mélange gazeux mis en expérience. Or, l'excédant correspond précisément au volume du gaz carburé dihydrique contenu dans le mélange gazeux, ce qui donne également celui du gaz carburé tétrahydrique. Si, par exemple, le mélange gazeux s'élève à cinquante volumes, et le gaz acide carbonique obtenu à quatre-vingts volumes, le mélange gazeux contenait trente volumes de gaz carburé dihydrique et vingt de gaz carburé tétrahydrique.

Cependant il y a du danger à faire cette expérience, surtout lorsque le mélange gazeux contient beaucoup de gaz carburé dihydrique. En effet, sa décomposition s'opère avec une détonation si violente, qu'elle peut aisément briser les tubes même les plus épais. Il convient donc de ne faire détoner qu'une petite quantité de gaz à la fois, et d'envelopper le tube de verre avec une serviette avant la détonation.

Lorsque le mélange gazeux contient du gaz hydrogène libre, cette expérience ne donne point de résultats exacts.

Le mélange gazeux dans lequel se trouvent les deux gaz carburés d'hydrogène peut contenir en outre du gaz hydrogène libre, du gaz oxide carbonique, du gaz acide carbonique et du gaz nitrogène. On s'y prend de la manière suivante pour séparer ces six gaz les uns des autres : On commence par déterminer le volume du mélange sur la cuve à mercure, et on fait absorber le gaz acide carbonique par une petite quantité

d'hydrate potassique humecté, qu'on introduit dans le gaz, à travers le mercure, au moyen d'un fil de fer mince. On retire ensuite la potasse, et l'on détermine la quantité du gaz acide carbonique d'après la diminution qu'a subie le volume; puis on incline le tube de verre, et on porte à sa partie supérieure du potassium, qu'on fait chauffer. Le potassium décompose complétement le gaz oxide carbonique, lorsqu'il a été employé en quantité suffisante, et n'agit point sur les autres gaz; le charbon du gaz oxide carbonique se dépose à la surface du métal, avec lequel se combine l'oxygène de ce même gaz. En tenant compte de la diminution survenue dans le volume du mélange gazeux, on détermine celui du gaz oxide carbonique. Un volume mesuré du gaz restant est ensuite traité sur l'eau, dans l'obscurité, par le chlore gazeux, ainsi qu'il a été dit précédemment; le gaz carbure dihydrique seul est absorbé. On traite alors le gaz restant, à la lumière diffuse, par du chlore gazeux, qui se combine avec le gaz carbure tétrahydrique et avec le gaz hydrogène. On a soin d'éviter les rayons du soleil, parce qu'il en pourrait résulter une explosion, s'il se trouvait beaucoup de gaz hydrogène libre dans le mélange. Le gaz carbure tétrahydrique laisse du gaz acide carbonique; l'eau absorbe le chloride hydrique qui a été produit par le chlore tant avec ce gaz qu'avec le gaz hydrogène. On agite le gaz restant avec du mercure, qui absorbe le chlore gazeux libre; puis, en suivant la marche connue, on fait absorber le gaz acide carbonique par de la potasse, et l'on en détermine le volume. On apprend par là quelle était la quantité du gaz carbure tétrahydrique, puisque le volume de celui-ci est égal à celui du gaz acide carbonique qui s'est formé. Le résidu est du gaz nitrogène, que l'on mesure. Le volume du gaz hydrogène est indiqué par la perte. On conçoit que les résultats auxquels on arrive par cette méthode ne sont qu'approximatifs; mais, comme l'analyse de pareils mélanges gazeux n'est presque jamais faite que dans un but technique, les données auxquelles on arrive ainsi sont assez exactes pour remplir l'objet qu'on a en vue.

Si le gaz carbure d'hydrogène n'est pas mêlé avec tous ces gaz, mais seulement avec quelques-uns d'entre eux, l'analyse peut être faite d'une manière plus simple. Le gaz des marais contient ordinairement, outre du gaz carbure tétrahydrique, du gaz acide carbonique et de l'air atmosphérique, ou plutôt du gaz nitrogène et du gaz oxygène. On trouve le volume du gaz acide carbonique en faisant absorber celui-ci par de la potasse. Quant au volume du gaz oxygène, le meilleur moyen de le déterminer dans ce cas, avec assez d'exactitude, consiste à le faire absorber par du phosphore, qu'on porte à la partie supérieure du tube de verre, après avoir retiré la potasse. Ensuite on fait décomposer le gaz carbure d'hydrogène par du chlore gazeux, à la lumière diffuse, sur de l'eau. Il reste du nitrogène, après qu'on a enlevé le gaz acide carbonique produit et le gaz chlore excédant, par le moyen de la potasse.

Ce qu'il y a de mieux à faire pour déterminer la quantité du carbone et celle de l'hydrogène dans les nombreuses combinaisons de ces deux corps, c'est de convertir le composé, qu'il soit solide, liquide ou même gazeux, en eau et en acide carbonique, par la combustion au moyen de l'oxide cuivrique. La méthode qu'on doit suivre pour cela sera décrite plus loin tout au long.

Manière de séparer l'hydrogène du phosphore. — La meilleure manière d'analyser celles des combinaisons du phosphore avec l'hydrogène qui sont gazeuses, consiste à les faire passer sur une quantité pesée de chlorure ou de sulfure cuivrique sec, pendant qu'on chauffe très-légèrement ce corps. L'hydrogène du gaz phosphore d'hydrogène forme alors, avec le chlore, du gaz chloride hydrique, ou, avec le soufre, du gaz sulfide hydrique, qui se dégage, tandis que la totalité du phosphore reste combinée avec le cuivre. Le phosphure de cuivre contient donc plus ou moins de phosphore, suivant qu'il y en avait aussi plus ou moins dans le gaz phosphore d'hydrogène. Comme on a opéré sur un poids déterminé de chlorure ou de sulfure cuivrique, le poids du phosphure de cuivre obtenu, dans lequel on connaît par conséquent la quantité du cuivre, sert à calculer la composition du gaz phosphore d'hydrogène. Le gaz phosphore d'hydrogène préparé avec des dissolutions alcalines et du phosphore, par l'ébullition, contient toujours du gaz hydrogène, qui n'est que mêlé avec lui; cependant le sulfure de cuivre n'est point du tout attaqué par le gaz hydrogène, et le chlorure de cuivre ne l'est que sous l'influence d'une chaleur supérieure à celle qu'exige l'expérience, ce qui s'applique également au phosphure de cuivre résultant de cette dernière.

Pour séparer le gaz phosphore d'hydrogène du gaz hydrogène qui est mêlé avec lui, on se sert d'une dissolution concentrée de nitrate argentique, qui absorbe le gaz phosphore d'hydrogène et laisse l'hydrogène existant à l'état de simple mélange avec ce dernier.

Manière de séparer l'hydrogène du soufre. — On détermine quantitativement la combinaison gazeuse du soufre avec l'hydrogène, ou le gaz sulfide hydrique, en suivant la marche qui a déjà été tracée précédemment (p. 337). S'agit-il d'en déterminer le volume dans un mélange gazeux, on peut faire absorber complétement ce gaz par plusieurs substances. La meilleure manière de s'y prendre est d'agir comme pour le gaz acide carbonique, c'est-à-dire d'avoir recours à un morceau d'hydrate potassique humide, qu'on porte dans le mélange gazeux, à travers le mercure, au moyen d'un fil de fer mince; le gaz sulfide hydrique est absorbé en

totalité. Mais s'il existe dans le mélange gazeux d'autres gaz encore qui soient également susceptibles d'être absorbés d'une manière complète par l'hydrate potassique, comme du gaz acide carbonique ou d'autres acides gazeux, on a recours, pour absorber le gaz sulfide hydrique, à de l'acétate plombique fortement imbibé d'acide acétique. On peut aussi se servir d'une dissolution concentrée d'acétate plombique, à laquelle on a ajouté de l'acide acétique. Le gaz acide carbonique n'est point absorbé par là. Quand le mélange contient du gaz chloride hydrique et du gaz sulfide hydrique, on pourrait employer, pour les séparer, une très-petite quantité d'eau, qui dissoudrait aisément le premier, et ne s'emparerait de l'autre que dans une proportion beaucoup moins considérable. Cependant comme le gaz sulfide hydrique n'est pas insoluble dans l'eau, il vaut mieux recourir, pour opérer la séparation des deux gaz, au borax, dont Clemd (Annales de Chimie, T. LXXXIV, p. 110) a proposé l'usage. Ce sel absorbe lentement le gaz chloride hydrique, même lorsqu'on l'emploie en morceaux. Comme le borax n'absorbe que les gaz fortement acides, on peut y avoir recours aussi pour séparer le gaz acide sulfureux du gaz acide carbonique; cependant la méthode qui consiste à séparer ces deux gaz l'un de l'autre par le moyen du suroxide plombique, et qui a été décrite précédemment (p. 300), mérite la préférence sur celle-ci.

Dans toutes les expériences qu'on fait avec le gaz sulfide hydrique sur du mercure, il ne faut pas perdre de vue que, même à froid, ce gaz est décomposé lentement par le mercure, qui absorbe du soufre et laisse du gaz hydrogène, ce qui a lieu sans changement de volume.

Lorsque du sulfide hydrique se trouve en dissolution dans une liqueur, la meilleure méthode pour en déterminer la quantité, consiste à verser dans la liqueur la dissolution d'un oxide métallique avec lequel le sulfide hydrique forme un sulfure métallique insoluble. On peut employer pour cela une dissolution de nitrate argentique ou de chlorure cuivrique; l'acétate plombique convient moins. Après avoir séparé le sulfure d'argent ou de cuivre, on fait bien de l'oxider complètement par le moyen de l'acide nitrique fumant. L'acide sulfurique produit est ensuite précipité par un sel barytique, à l'état de sulfate barytique, dont on détermine le poids, d'après lequel on calcule la quantité du sulfide hydrique. Cette méthode est préférable sous tous les rapports à celle qui a pour but de calculer la quantité de sulfide hydrique d'après le poids du sulfure métallique, car il pourrait se faire, dans le cas où des chlorures métalliques existeraient, que la dissolution de nitrate argentique précipitât du chlorure argentique en même temps que du sulfure d'argent. Il est vrai qu'on pourrait s'y opposer par une addition d'ammoniaque, mais il serait possible aussi que cet alcali précipitât d'autres substances. J'ai dit précédemment (p. 428) comment on doit se servir de cette méthode pour déterminer le gaz sulfide hydrique dans une eau minérale.

Manière de séparer l'hydrogène du sélénium et du tellure. — Les combinaisons gazeuses du sélénium et du tellure avec l'hydrogène ont tant de ressemblance avec le gaz sulfide hydrique, qu'on peut, pour les séparer d'autres gaz et les déterminer quantitativement, recourir aux mêmes méthodes que celles qui servent quand il est question de ce dernier.

Analyse des substances organiques. — Il me reste encore à parler de la détermination quantitative des substances solides, liquides et gazeuses, qui sont composées d'hydrogène, de carbone et d'oxigène, ou d'hydrogène, de carbone, d'oxigène et de nitrogène. On les désigne sous le nom de substances organiques. La connaissance de leur composition a acquis un grand intérêt scientifique surtout dans ces derniers temps.

Il ne saurait être question dans ce Manuel de la réduction des corps organiques en ce qu'on appelle leurs matériaux immédiats. Je ne dois parler que des moyens à l'aide desquels on peut arriver à la détermination la plus exacte de ce qu'on appelle leurs principes médiats ou éloignés. On y parvient en oxidant les substances élémentaires : l'hydrogène est converti en eau, le carbone l'est en acide carbonique, et déterminé à l'état de gaz acide carbonique, le nitrogène ne s'oxide jamais, et on l'obtient à l'état gazeux. Lorsqu'on a pesé exactement la quantité d'eau qui s'est produite, lorsqu'on a mesuré aussi le volume du gaz acide carbonique et du gaz nitrogène qui ont été obtenus, on peut trouver, d'après cela, la composition de la substance sur laquelle on opère, en déterminant d'après la perte la quantité d'oxigène qu'elle contient, ce qui est presque toujours la meilleure manière.

L'analyse des substances qui ne contiennent pas de nitrogène est plus simple que celle des substances nitrogénées. Elle donne aussi des résultats beaucoup plus exacts. La détermination de la quantité de nitrogène présente surtout des difficultés quand il s'agit de substances qui en contiennent fort peu, ou qui en contiennent une très-grande quantité, comme les substances dans la composition desquelles entre l'ammoniaque.

Gay-Lussac, *Thénard* et *Berzélius* ont employé autrefois, pour brûler les substances organiques, le chlorate potassique, dont on ne se sert plus aujourd'hui. On mêlait avec ce sel la substance qu'on voulait analyser, et l'on faisait rougir le mélange, par l'effet de la chaleur, les éléments se combinaient chacun à part avec le gaz oxigène dégagé du chlorate. *Gay-Lussac* et *Thénard*, à qui l'on doit les premières analyses exactes de ce genre, ont eu recours, pour les faire, à un instrument fort ingénieux de leur invention (Recherches physico-chimiques,

T. II, p. 200). Cependant, comme dans cette méthode on ne peut pas peser immédiatement l'eau qui se produit, et qu'on est obligé d'en déterminer le poids d'après la perte, on arrive à une connaissance bien moins précise de la quantité d'hydrogène contenue dans la substance que quand on pèse l'eau qui s'est formée. C'est pourquoi les inventeurs ont renoncé plus tard à se servir de cet instrument.

La méthode dont *Berzélius* se servait jadis, dans l'analyse des substances organiques, quand il avait encore recours au chlorate potassique pour les brûler, mais qu'il n'emploie plus aujourd'hui, était celle-ci (*Berzélius*, Lehrbuch der Chemie, Bd. III, S. 101). Il mêlait la substance, soit seule, soit mieux unie à de l'oxide plombique, avec du chlorate potassique, et introduisait le tout dans un long tube de verre fermé par un bout à la lampe. Ce tube a un demi-pouce de diamètre intérieur. Le mélange s'opère en triturant fort exactement, dans un mortier chauffé jusqu'à 100° et même au-delà, la substance à analyser, avec cinq à six parties de chlorate potassique sec, puis avec dix à douze fois son poids de chlorure sodique récemment fondu, afin de rendre l'action du chlorate potassique sur le corps organique moins violente. Il faut que le mélange soit fait avec beaucoup de soin, et que le mortier dans lequel on l'exécute soit constamment échauffé, afin que la masse ne puisse pas attirer d'humidité hygroscopique. On introduit cette masse dans le tube, le peu qui reste dans le mortier est mêlé avec du chlorure sodique en poudre, ce qui permet de l'enlever facilement. On place d'abord au fond du tube un mélange de chlorure sodique et d'un peu de chlorate potassique, puis on met par dessus la masse broyée, dont le dernier quart est mêlé avec davantage de chlorure sodique, afin de pouvoir mieux conduire l'opération dans le commencement, et l'on couvre le tout d'un peu de chlorure sodique mêlé avec une petite quantité de chlorate potassique. Le but qu'on se propose en plaçant du chlorate potassique, tant en avant qu'en arrière de la masse qu'on veut brûler, est de faire non-seulement que l'opération débute par un dégagement de gaz oxigène, et que la substance qu'on examine se trouve déjà dans une atmosphère de gaz oxigène quand la chaleur commence à agir sur elle, mais encore qu'après la combustion terminée tout le gaz acide carbonique et toute la vapeur d'eau soient complètement chassés du tube et des autres parties de l'appareil par le gaz oxigène qui se dégage en dernier lieu.

Lorsque la masse a été introduite dans le tube, on effile celui-ci à la lampe, et on en courbe la pointe à angle obtus. Le bout effilé est introduit dans un petit vase qui sert en quelque sorte de récipient. Ce vase a la forme représentée Pl. I, fig. 6, et doit être le plus petit possible. Pour le joindre avec le tube *a*, dans lequel s'opère la combustion (Pl. II, fig. 7), on se sert d'un tube de caoutchouc. Sa destination est de recevoir l'eau qui se forme, et afin que les gaz qui se dégagent n'en entraînent point, on les fait passer du récipient à travers un tube de verre *d*, joint avec ce dernier par un tube de caoutchouc, et rempli de chlorure calcique. Ce tube est uni à l'autre extrémité, par un tube de gomme élastique, avec un tube à dégagement qui conduit le gaz dans un appareil à mercure. La Pl. I, fig. 8, représente l'appareil entier. Le récipient, avec le tube plein de chlorure calcique et le tube de caoutchouc qui les unit ensemble, est pesé avant l'expérience.

La pression que le mercure exerce, dans l'appareil, sur les gaz qui se dégagent, fait que le verre du tube où s'opère la combustion, se dilate quand il est ramolli par la chaleur, et qu'il s'y forme quelquefois un trou. Pour prévenir cet accident, on enveloppe le tube d'une feuille mince de fer-blanc, assujettie avec un fil de fer tourné en spirale. Le tube ainsi garni est chauffé dans un fourneau oblong, qu'on peut construire avec quelques briques. On commence à chauffer à partir de l'extrémité antérieure, et l'on garantit les parties postérieures de l'action de la chaleur par un écran mobile en tôle, à travers lequel passe le tube. A mesure que la combustion avance, on pousse cet écran vers la partie postérieure, tout en maintenant rouge la partie antérieure, dans laquelle la combustion est déjà terminée.

La quantité de substance qu'on veut examiner ne doit pas être trop grande, si l'on veut recueillir tout le gaz qui se dégage. Un tiers de gramme ou tout au plus un demi-gramme est suffisant. Si la substance ne contient que de l'hydrogène, du carbone et de l'oxigène, on se borne à déterminer la quantité de l'eau et de l'acide carbonique. On trouve celle de l'eau par la pesée immédiate, mais comme il en reste toujours un peu dans la partie effilée du tube à combustion, on coupe cette partie par un trait de lime, et on la pèse avec le récipient et le tube contenant le chlorure calcique. Après quoi on l'enlève, on la fait sécher, on la pèse, et on déduit son poids de celui du récipient et du tube qui contient le chlorure calcique. Ce que ces deux derniers pèsent de plus qu'avant l'expérience indique l'eau qui s'est formée.

La quantité du gaz qu'on a obtenu peut être évaluée en poids ou en volume. Pour en déterminer le poids, on reçoit le gaz dans une cloche dont la capacité permet qu'elle renferme tout celui qui se dégage pendant l'expérience. On introduit dans cette cloche un petit vase de verre qui contient de l'hydrate potassique, et dont l'ouverture est fermée avec de la peau de gant. Ce vase a la forme représentée Pl. I, fig. 9. On en détermine le poids, et, par le moyen d'un bouton soudé à sa partie inférieure, on le fixe à un fil de fer fin, préalablement rougi au feu, à l'aide duquel on le fait passer à travers le mer-

cure dans la cloche *f*. Lorsque le mercure a cessé de s'élever dans la cloche, on y laisse le vase pendant douze heures encore, après quoi on le retire, on le nettoie du mercure qui peut y adhérer, et on le pèse. L'augmentation de son poids indique la quantité de l'acide carbonique.

Veut-on, au contraire, déterminer le volume du gaz, on emploie, pour le recueillir, des tubes de verre qui n'aient pas un trop grand diamètre, et qui soient gradués. Le mieux est de prendre à leur égard le centimètre cube pour unité de division. Il faut en avoir à sa disposition un nombre suffisant pour pouvoir recueillir tout le gaz qui se dégage. On les plonge ensuite dans le mercure, de manière à établir l'égalité de niveau entre le métal contenu dans leur intérieur et celui de la cuve, et on fait absorber, comme à l'ordinaire, l'acide carbonique par un morceau d'hydrate potassique humide. On apprend ainsi quel est le volume du gaz acide carbonique, d'après lequel on calcule celui du carbone. Comme cette méthode expose à plus d'erreurs que la première, *Berzélius* a toujours préféré celle-ci, lorsque la substance à analyser ne contenait point de nitrogène. S'il s'y trouve du nitrogène, on doit suivre, dans l'analyse, une autre marche, qui sera tracée plus loin.

En adoptant cette méthode, on a l'avantage de pouvoir déterminer exactement la quantité de l'hydrogène, parce qu'on pèse l'eau. Cependant si la substance sur laquelle on opère n'est pas parfaitement sèche, l'eau qu'on obtient se compose et de celle que contenait la substance elle-même, et de celle que l'hydrogène a produite.

Le chlorate potassique ne convient pas pour l'analyse des substances nitrogénées, l'excès d'oxigène pourrait aisément donner naissance à de l'acide nitrique, et si l'on diminuait la quantité du chlorate potassique, il pourrait arriver aussi que la combustion ne se fît pas d'une manière complète. *Gay-Lussac* a proposé de le remplacer par l'oxide cuivrique. La prééminence de l'oxide cuivrique sur le chlorate potassique est si généralement reconnue, qu'aujourd'hui c'est toujours de ce corps qu'on se sert dans les analyses semblables à celles dont je traite actuellement, et même dans celles des substances qui ne contiennent pas de nitrogène. Cette prééminence consiste en ce qu'étant calciné, l'oxide cuivrique n'abandonne point d'oxigène comme le chlorate potassique; l'oxide cuivrique dégage seulement autant d'oxigène qu'il en faut pour convertir le carbone et l'hydrogène de la substance à analyser respectivement en acide carbonique et en eau.

Quelques chimistes ont disposé l'appareil nécessaire à l'opération de telle manière que l'eau produite dans le cours de l'expérience ne peut point être pesée. Il faut alors recourir au calcul pour trouver la quantité d'hydrogène contenue dans la substance qu'on analyse, mais il est nécessaire pour cela qu'avant et après l'opération on détermine exactement, en pesant le tube de verre, la quantité de l'oxide cuivrique qui a été employée. Ce que le tube a perdu en poids après l'expérience se compose du poids de la substance sur laquelle on a opéré et de celui de l'oxigène que l'oxide cuivrique a perdu par la combustion de cette substance. Si l'on calcule le poids du gaz obtenu, la différence entre lui et la perte en poids éprouvée par le tube, est de l'eau. Cependant il est fort difficile ou même impossible de peser exactement le tube après l'opération, quand il a été en contact avec les charbons ardens.

On a cherché à chauffer le tube de verre par le moyen de la flamme d'une lampe à esprit-de-vin; il est possible alors de le peser exactement après l'expérience. Mais comme il est absolument indispensable de faire rougir le tube entier sur le feu, et qu'on éprouverait de la difficulté à disposer la lampe à esprit-de-vin de manière que la mèche eût la même longueur que ce tube, l'échauffement uniforme par le feu de charbon mérite la préférence.

Cependant *Zeise* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XXI, S. 620) s'est dernièrement servi, pour ces sortes d'analyses, d'une lampe à esprit-de-vin fort compliquée, qui paraît remplir très-bien sa destination, et dont on trouve la figure à l'endroit cité.

La meilleure manière de préparer l'oxide cuivrique dont on se sert pour cette expérience, consiste à dissoudre le cuivre dans de l'acide nitrique pur, à évaporer la dissolution jusqu'à siccité, et à calciner fortement le sel dans un creuset de platine. Lorsque ce sel a été calciné avec assez de force, l'oxide cuivrique qu'on obtient ne contient pas la moindre trace d'acide nitrique. Il est beaucoup plus difficile de s'en procurer par d'autres méthodes qui soit au même degré de pureté.

Une circonstance fort désagréable dans l'emploi de l'oxide cuivrique, c'est qu'il a plus de tendance que beaucoup d'autres corps pulvérulens à attirer l'humidité hygroscopique. Il est donc nécessaire de le calciner peu de temps avant l'expérience, de le peser tandis qu'il est encore chaud, et de le mêler rapidement avec la substance qu'on veut examiner, dans un mortier chaud. Ce moyen convient surtout pour mêler l'oxide cuivrique avec des matières organiques non volatiles. Cependant lorsqu'on analyse des substances organiques volatiles, il ne faut pas seulement calciner l'oxide cuivrique avant de le mélanger avec ces substances, mais il est encore nécessaire de le laisser ensuite refroidir de nouveau, dans le creuset de platine muni de son couvercle, jusqu'à ce qu'on puisse opérer le mélange sans dégager rien du corps volatil. Comme cependant l'humidité contenue dans le mélange de la substance organique avec l'oxide cuivrique s'ajoute à l'eau qui se forme lorsque l'hydrogène de la substance organique se combine avec l'oxigène

de l'oxide cuivrique et qu'il est par conséquent de la plus haute importance que toute trace d'humidité soit éliminée du mélange autant que faire se peut, on extrait l'air de l'appareil au moyen d'une petite machine pneumatique à main imaginée par *Gay-Lussac* et on le remplace par de l'air sec, en répétant plusieurs fois cette opération, dont je rapporterai plus loin les détails, on parvient à dessécher complètement le mélange.

Ce n'est que petit à petit et par le concours de plusieurs chimistes que l'analyse des substances organiques par l'oxide cuivrique a acquis la perfection actuelle qui permet de l'exécuter avec une grande exactitude en peu de temps et sans beaucoup d'embarras. C'est d'une manière toute spéciale à *Liebig* qu'on est redevable des perfectionnements les plus nouveaux et les plus importants dans les appareils comme dans la marche de l'analyse. Aussi la méthode que je vais exposer ne diffère-t-elle pas essentiellement de celle que ce chimiste a proposée.

La marche de l'analyse est différente suivant que la substance à examiner n'est composée que de carbone, d'oxygène et d'hydrogène ou qu'elle contient de l'azote conjointement avec ces principes. Occupons-nous d'abord des substances organiques exemptes de nitrogène.

Si ces substances sont solides et qu'elles ne soient pas très-volatiles, on en pèse une quantité qui, dans la plupart des cas, n'a pas besoin de dépasser un demi-gramme. Mais lorsque la substance proposée contient très-peu d'hydrogène, et principalement lorsque son contenu en carbone est très-faible, il faut en consacrer de plus grandes quantités, 2 à 3 grammes, à l'expérience. Si la substance a les propriétés d'un acide, et qu'elle se combine en proportions définies avec des bases inorganiques fixes, on choisit pour l'analyse la combinaison saline, dont on a déterminé le contenu en base et en substance organique, d'après la méthode développée plus loin. Il faut amener cette combinaison à un degré de dessiccation tel qu'étant desséchée de nouveau, son poids reste le même. A cet effet on la place au moyen d'un tube de verre large mais court, dans du sable échauffé jusqu'à 100° ou au-delà, suivant la température qu'elle peut supporter. Lorsqu'elle retient l'eau avec beaucoup d'opiniâtreté, on met le petit tube de verre avec le bain de sable sur la platine de la machine pneumatique, au-dessus d'une capsule contenant de l'acide sulfurique (p. 414), ou bien on fait sécher la substance de l'autre manière indiquée p. 414, ou enfin l'on se sert de la petite pompe pneumatique à main que je décrirai plus loin.

Après avoir pesé la substance, on la mêle avec 30 à 40 grammes d'oxide cuivrique broyé antérieurement et bien rougi au préalable, et on introduit le mélange dans un tube de verre. On choisit pour cet usage un tube de verre fort, peu fusible et bien recuit, qui puisse supporter une chaleur rouge intense sans fondre et qui ne casse point, lorsque la calcification et le refroidissement ne se font pas d'une manière trop brusque. Dans la partie orientale de l'Allemagne, où l'on se sert presque généralement du verre potassique, il est beaucoup plus facile de se procurer des tubes de cette espèce, que dans l'Allemagne occidentale et en France, où l'on emploie du verre sodique. Le tube *a* (Pl. I, fig. 11 bis) a une longueur d'environ 18 à 20 pouces. L'une de ses extrémités est effilée et forme une pointe recourbée de bas en haut. On y introduit d'abord une couche d'oxide cuivrique d'un demi-pouce d'épaisseur, et ensuite un mélange de la substance avec de l'oxide cuivrique, on met encore au-dessus du mélange une couche d'oxide cuivrique pur d'un pouce environ. Le mélange de la substance avec l'oxide cuivrique s'opère avec beaucoup de circonspection dans un mortier bien nettoyé, immédiatement après les avoir broyés ensemble, on les introduit par petites portions dans le tube au moyen d'un entonnoir, et, pour enlever tout ce que le mortier peut encore contenir du mélange, on y broie avec soin de l'oxide cuivrique pur et on répète plusieurs fois cette opération. L'oxide cuivrique ainsi obtenu sert à couvrir le mélange, de sorte qu'il est impossible de rien perdre de celui-ci.

Pendant qu'on opère le mélange de la substance et de l'oxide cuivrique, la masse peut attirer des traces d'humidité capables d'élever trop le contenu de la substance en hydrogène. Cette absorption est surtout à craindre lorsque le mélange se fait lentement. C'est pourquoi on dessèche les matières au moyen d'une petite pompe pneumatique à main, découverte par *Gay-Lussac* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XXVI, p. 330). La fig. 13, Pl. II, représente cette pompe réduite au tiers de sa grandeur naturelle. Munie de soupapes ordinaires de vessie, elle se termine inférieurement en vis, de manière à pouvoir être fixée solidement pour l'usage.

La fig. 14, Pl. II, montre de quelle manière on fait communiquer la pompe avec le tube de combustion *a* qu'il s'agit de dessécher, et qui, au moyen d'un bouchon de liége, s'adapte hermétiquement à un tube de verre *b* rempli de chlorure calcique. Le tube *b* est fixé à la pompe à l'aide d'un tube de caoutchouc. Le chlorure calcique se trouve entre deux étoupes de coton. *c* est un tube d'environ 30 pouces de longueur, adapté supérieurement à la pompe au moyen d'un bout de tube plus large, et plongeant par son extrémité inférieure dans du mercure. Son unique objet étant d'indiquer par l'ascension du mercure que tous les joints au moyen des tubes de caoutchouc et des bouchons de liége sont clos hermétiquement, on l'écarte au moment où on met la pompe en activité. On peut même s'en passer entièrement, car il suffit de quelque exercice pour pouvoir juger si toutes

les communications sont établies d'une manière exacte, par la facilité avec laquelle l'air afflue dans l'appareil, lorsque après avoir fait le vide, on vient à ouvrir le robinet *d*.

e est un support solide de bois, vissé sur la table et muni d'un écrou dans lequel on fixe la pompe au moyen du pas de vis qui la termine.

Pendant qu'on fait jouer la pompe, l'air contenu dans le tube de combustion s'échappe avec l'humidité hygroscopique de l'oxide cuivrique mêlé avec la substance à explorer, et si l'on fait alternativement et à plusieurs reprises le vide dans l'appareil, et qu'on le laisse ensuite se remplir d'air desséché avec du chlorure calcique, en ouvrant le robinet *d*, le mélange perd jusqu'à la dernière trace d'eau hygroscopique.

Pendant qu'on fait le vide et surtout lorsqu'on commence cette opération, il faut être circonspect, puisqu'en soulevant le piston d'une manière trop violente et trop subite, l'air aspiré peut projeter de l'oxide cuivrique du tube *a* dans le tube *b*.

Lorsque les substances peuvent supporter la chaleur sans éprouver de décomposition, il est évident qu'on peut accélérer l'expulsion de l'humidité, en plaçant le tube de combustion dans un tube de fer-blanc rempli d'eau chaude.

En général cette pompe peut aussi servir avec beaucoup d'avantage à dessécher des substances qui ne supportent qu'une dessiccation dans le vide à la température ordinaire ou à une température très-peu élevée. A cet effet on n'a qu'à remplacer le tube de combustion par un bout de tube scellé inférieurement ou par un petit matras de verre contenant la substance à dessécher, ou bien on peut mettre ce matras dans un appareil semblable à celui qui est représenté Pl. I, fig. 13 bis, et employer la pompe à main au lieu du vase rempli d'eau, surtout lorsqu'on adapte un tube plein de chlorure calcique en *c*.

Après avoir chassé l'humidité hygroscopique du tube de combustion *a*, on adapte promptement ce tube, au moyen d'un bouchon de liége, à un tube *c* contenant du chlorure calcique fondu, et on le place dans un petit fourneau (Pl. I, fig. 11). Alors on fait communiquer le tube *c* avec un appareil *d* renfermant une dissolution très-concentrée d'hydrate potassique, dont la destination est d'absorber l'acide carbonique. *e* est un tube renfermant de l'hydrate potassique fondu, qu'on peut se dispenser d'employer dans la plupart des cas, ainsi que je le dirai plus loin.

Le petit fourneau de combustion est en tôle; il est ouvert par derrière, et le tube de combustion passe par un trou pratiqué dans la paroi antérieure. Il est muni inférieurement d'une grille, le tube repose sur de petites plaques de tôle fixées verticalement et munies d'entailles pour que le tube puisse prendre une position stable. Le fourneau n'est pas placé horizontalement, mais d'une manière légèrement inclinée, à cet effet on met une cale sous le fourneau, ainsi que l'indique la figure.

Le tube *c*, et l'appareil avec la dissolution de potasse ont été pesés exactement. Le poids de celui-ci étant ordinairement de 20 à 40 grammes, on peut opérer la pesée au moyen de la balance exacte qu'on emploie toujours dans les analyses.

Quand l'appareil est monté, on commence à échauffer graduellement le tube de combustion, en mettant des charbons ardents de la grosseur d'une noix dans le petit fourneau. On fait d'abord rougir la partie du tube qui est la plus rapprochée du tube à chlorure calcique, en la couvrant de charbons, et on la maintient en incandescence pendant qu'on échauffe de la même manière les autres parties du tube. Plus la chaleur s'avance lentement d'une extrémité du tube à l'autre, plus l'oxidation de la substance organique s'opère complètement, plus le dégagement de l'acide carbonique est lent et plus le résultat de l'expérience est exact. Il faut pour cela l'espace d'une heure environ. Si le verre du tube de combustion n'est pas très-difficile à fondre, il convient d'adoucir le tirage du fourneau, en plaçant celui-ci sur des pierres de manière que la grille y repose immédiatement.

Au commencement de l'opération, la dissolution de potasse se trouve disposée, dans l'appareil destiné à recevoir le gaz acide carbonique, ainsi que le représente la figure. Dès que le gaz pénètre dans la boule *f*, le liquide monte jusqu'en *g* dans la boule située vis-à-vis de celle-là. Chaque bulle de gaz se rend d'abord dans les boules *g*, *h* et *i*, puis elle a encore à surmonter l'obstacle que la colonne de liquide contenue dans la boule *g* oppose à son dégagement.

Dès que la combustion commence, l'appareil est établi dans la situation que représente la figure, au moyen d'un morceau de bois qu'on glisse dessous, et on le dispose de manière qu'aussitôt qu'une bulle de gaz sort en *g*, elle entraîne avec elle dans la boule une certaine quantité de liquide, qui, chaque fois cependant retombe dans le tube horizontal.

Pendant la combustion d'un corps qui ne contient pas de nitrogène, dès que tout l'air atmosphérique a été expulsé par le gaz acide carbonique, la liqueur monte jusqu'en *g*, et s'y tient, sans variations, durant toute l'expérience, la totalité du gaz étant absorbée de la manière la plus complète.

L'eau produite par l'oxidation de l'hydrogène se porte sur le chlorure calcique contenu dans le tube *c*. Lorsque le contenu de la substance en hydrogène et par conséquent la quantité d'eau formée est considérable, il est nécessaire de donner au tube la forme représentée Pl. II, fig. 18. Alors se condense dans la boule à peu près la totalité de l'eau, qui autrement pourrait traverser le tube entier et même s'épancher en partie à l'extérieur. Pendant l'opération il se

condense une certaine quantité d'eau à l'extrémité antérieure du tube de combustion : on la chasse dans le tube à chlorure calcique, en y promenant la flamme d'une lampe à esprit-de-vin avec la circonspection nécessaire pour ne pas faire prendre feu au bouchon.

Dès que l'expérience est terminée, la liqueur monte dans la boule *f* (Pl. 3, fig. 13), parce que l'acide carbonique qui s'y trouve contenu est absorbé par la dissolution de potasse ; elle monterait peu à peu dans le tube *c*, qui contient le chlorure calcique, et enfin dans le tube de combustion *a*. Pour s'y opposer, aussitôt que le liquide s'est élevé jusqu'à une certaine hauteur dans la boule *f*, on coupe la pointe *b* du tube de combustion, ce qui fait retomber la liqueur à la situation horizontale. Maintenant, pour obtenir l'acide carbonique qui reste encore dans le tube de combustion *a* et dans le tube *c*, on aspire avec la bouche une certaine quantité d'air, à travers la dissolution de potasse qui retient l'acide carbonique mêlé avec cet air. Par ce moyen aussi toute l'humidité que contient encore le tube de combustion est absorbée par le chlorure calcique de l'autre tube.

L'augmentation de poids du tube *c* contenant le chlorure calcique, indique la quantité d'eau qui a été produite par la combustion, et celle du poids de l'appareil *d*, dénote la quantité de l'acide carbonique auquel cette même opération a donné naissance.

Le tube *e*, contenant de l'hydrate calcique, n'est joint avec l'appareil *d* que quand les substances qu'on analyse contiennent du nitrogène. Il sert à absorber l'humidité dont le gaz nitrogène se charge en traversant le liquide, et qui diminuerait le poids de ce dernier ; il retient aussi les petites quantités d'acide carbonique que ce gaz entraîne avec lui.

Avant d'entourer le tube *a* de charbons ardens, il faut s'assurer parfaitement que tous les joints des tubes et le bouchon de liége du tube de combustion ne laissent aucun passage à l'air. Pour cela, on aspire avec la bouche une certaine quantité d'air de l'appareil entier, ce qui fait qu'après le rétablissement de la communication avec l'air extérieur, le liquide, par la pression de ce dernier, monte jusqu'à une certaine hauteur dans la boule *f*. Si le niveau de la liqueur ne reste pas absolument invariable pendant un quart d'heure, on a nécessairement à changer ou le bouchon de liége ou les tubes de caoutchouc.

Comme cet appareil permet de brûler autant de matière organique qu'on veut, puisqu'il suffit d'alonger proportionnellement le tube de combustion, on peut, avec son secours, arriver à un haut degré d'exactitude. Cependant il est rarement nécessaire, quand on opère sur des substances très-riches en carbone, d'en prendre plus d'un demi-gramme à un gramme, et lorsqu'il s'agit de substances qui contiennent peu de carbone, d'en brûler plus de deux à trois grammes.

Lorsque la substance à analyser est très-volatile, mais solide, on suit en somme la marche qui vient d'être tracée ; il faut seulement que la couche d'oxide cuivrique qui est placée devant le mélange et qui doit rester incandescente pendant tout le cours de l'expérience, soit plus épaisse qu'elle ne doit l'être pour les substances non volatiles. Mais il faut surtout procéder avec plus de lenteur dans la caléfaction du tube de combustion ; et si les substances organiques sont très-volatiles, la combustion exige deux fois autant de temps que pour les corps non volatils. Lorsqu'on échauffe le mélange plus rapidement on voit souvent paraître dans la boule vide de l'appareil rempli de dissolution potassique une vapeur blanche provenant de ce qu'une partie de la substance s'est volatilisée sans avoir subi de décomposition. Ce phénomène est un indice du non succès de l'expérience.

Il faut en outre s'y prendre avec beaucoup de circonspection, lorsque après avoir introduit le mélange d'oxide cuivrique avec la substance organique dans le tube de combustion, on veut chasser l'humidité hygroscopique de ce tube au moyen de la pompe pneumatique (p. 444), parce qu'en faisant agir la machine trop long-temps, on peut nuire à l'exactitude du résultat.

Lorsque la substance qu'il s'agit d'analyser est à l'état liquide, on l'introduit dans une très-petite boule oblongue en verre mince, effilée en une pointe très-déliée, et dont on connaisse le poids ; on chauffe cette boule, on la plonge dans la liqueur, qui y monte à mesure qu'elle se refroidit, et on la pèse de nouveau. Prenant alors le tube de combustion ordinaire (p. 444), on y introduit d'abord une couche d'oxide cuivrique d'un à deux pouces d'épaisseur, et, après y avoir fait glisser la boule de manière que sa pointe soit tournée vers l'extrémité *b*, on le remplit entièrement d'oxide cuivrique. Lorsqu'on chasse alors l'humidité hygroscopique du tube de combustion à l'aide de la pompe pneumatique qui a été décrite p. 444, la petite bulle d'air atmosphérique contenue dans la boule suffit pour en faire sortir la totalité du liquide, surtout si l'on a donné une position un peu plus verticale au tube de combustion et qu'on réitère plusieurs fois l'action de la machine pneumatique. Cet avantage de la petite pompe à air est précieux ; car plusieurs liquides, qu'on soumet à l'analyse, ont un point d'ébullition tellement élevé, que la partie du tube où se trouve la boule, doit être échauffée presque au rouge, avant que celle-ci perde les dernières parcelles du liquide qu'elle contient. Si donc on négligeait de faire le vide, il pourrait souvent se développer d'une manière subite une quantité de gaz assez grande pour lancer un peu d'oxide cuivrique dans le tube à chlorure calcique et fausser au moins le contenu en hydrogène.

Mitscherlich (Élémens de Chimie, traduits sur la dernière édition allemande par *B. Valérius*, T. I, pag. 312) a modifié l'appareil de *Liebig*

en ce qu'il évite le bouchon entre le tube de combustion et le tube à chlorure calcique. Le tube de combustion dont il se sert a la forme représentée Pl. I, fig. 15 *bis*; ce tube est recourbé et effilé en pointe fine à l'extrémité qui regarde le tube à chlorure calcique. On le remplit par l'autre extrémité avec le mélange d'oxide cuivrique et de la matière organique; cependant il faut auparavant introduire plusieurs petites languettes de cuivre dans le tube pour que l'oxide cuivrique ne puisse dépasser la première courbure du col. L'extrémité postérieure du tube est alors scellée à la lampe et tirée en pointe comme dans la construction de *Liebig*. On adapte immédiatement la pointe fine *là* un tube rempli de chlorure calcique de telle sorte qu'elle s'engage dans les fragmens de cette substance saline; la communication est établie au moyen d'un tube de caoutchouc. Le tube à chlorure calcique communique avec l'appareil qui vient d'être décrit (p. 443) et qui contient une lessive de potasse pour absorber l'acide carbonique. Veut-on déterminer la quantité d'eau, à la fin de l'expérience, on coupe, avec un crayon de *Berzélius*, la pointe effilée du tube de combustion immédiatement au-dessus du tube de caoutchouc, et on retire le tube de combustion, sans faire sortir la pointe du tube à chlorure calcique. On pèse ce dernier tube avec la pointe, on nettoie celle-ci et on la pèse à part; en retranchant son poids hors du poids total, on obtient un nombre dont on n'a plus qu'à défalquer le poids primitif du tube à chlorure calcique pour trouver l'eau absorbée.

Du reste *Mitscherlich* n'échauffe pas immédiatement le tube de combustion avec des charbons, mais il l'introduit dans un canon de fusil au moyen d'une ouverture longitudinale pratiquée à la lime.

Th. de Saussure, au lieu de chlorure potassique, ou d'oxide cuivrique, se sert de gaz oxigène pour analyser les corps exempts de nitrogène. Comme ce gaz ne change pas de volume quand il se convertit en gaz acide carbonique, on peut, après la combustion, déterminer la quantité de l'hydrogène d'après la diminution du volume. *Prout* (*Philosophical Transactions*, 1827, part. II, pag. 355) et *Hermann* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XVIII, S. 368) se servent pour ces analyses, d'un appareil dans lequel les substances qu'on veut examiner sont brûlées avec de l'oxide cuivrique, et qui contient en même temps un volume déterminé de gaz oxigène, qu'on fait ensuite aller et venir sur l'oxide cuivrique, de manière que tout le cuivre qui a été réduit se convertit de nouveau en oxide cuivrique. Si une substance contient de l'oxigène et de l'hydrogène dans les proportions nécessaires pour former de l'eau, le volume de l'oxigène qu'on emploie ne change pas; si l'oxigène est en excès, le volume du gaz oxigène est plus considérable après l'expérience; si au contraire, l'hydrogène est en excès, ce volume est moins grand. Cet appareil, avec lequel *Prout* et *Hermann* ont obtenu des résultats fort exacts, est plus compliqué que ceux dont j'ai donné la description plus haut, sans avoir de grands avantages sur ces derniers; je puis donc me dispenser de le décrire ici en détail.

Brunner (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XXVI, S. 497) a décrit une disposition de ce genre, au moyen de laquelle on peut obtenir des résultats très exacts. Parmi les appareils proposés dans les derniers temps, celui de *Brunner* est certainement le meilleur après celui de *Liebig*.

L'analyse des substances organiques qui, outre l'oxigène, le carbone et l'hydrogène, contiennent encore du nitrogène, est accompagnée de beaucoup plus de difficultés que celle des substances exemptes de nitrogène. Lorsque la quantité de nitrogène renfermée dans la substance organique est très faible, lorsque le volume du gaz acide carbonique produit est, par exemple, 30 à 40 fois plus grand que celui du gaz nitrogène, comme cela s'observe pour plusieurs bases salifiables organiques, le contenu en nitrogène devant être déterminé à l'état gazeux, la petite quantité d'air qui se trouve dans l'appareil occasionne des différences très-considérables. Lorsqu'au contraire les substances à analyser contiennent une très-grande quantité de nitrogène, une partie de ce gaz se convertit facilement en oxide nitrique que l'oxigène renfermé dans l'appareil fait passer à l'état d'acide nitreux; ce cas se présente lorsqu'on brûle au moyen de l'oxide cuivrique des combinaisons très-riches en ammoniaque. Les substances nitrogénées dont l'analyse offre le moins d'incertitude sont celles qui ne renferment ni trop ni trop peu de nitrogène et dans lesquelles ce gaz est en rapport simple avec l'acide carbonique produit; telles sont, par exemple, les combinaisons du cyanogène.

Liebig se sert d'un autre appareil pour déterminer la quantité du nitrogène avec plus de précision qu'on ne peut le faire d'après les méthodes connues, principalement lorsque le contenu des substances organiques en nitrogène est très faible. Il ne croit pas que cette manière de déterminer le nitrogène soit absolument parfaite, mais il pense qu'elle vaut mieux que toutes celles auxquelles on a recours. Les imperfections ne tiennent point à la construction de l'appareil, mais à la formation de l'oxide nitrique, qu'on ne peut que difficilement éviter dans la combustion d'une substance nitrogénée. L'incertitude dans laquelle on est par rapport à la quantité de nitrogène qu'on obtient, doit diminuer la confiance dans les déterminations de ce corps, car elles n'ont pas le degré de précision qu'on doit désirer dans des analyses de corps qui contiennent peu de nitrogène. On est par conséquent obligé de répéter souvent la détermination du nitrogène, ce qui est très-fatigant avec un appareil fort compliqué. Il ne faut pas non plus prendre la moyenne proportion

nulle de toutes les expériences ; mais on doit choisir parmi ces dernières celles dans lesquelles on a obtenu un gaz parfaitement incolore, et où le mercure n'a été nullement attaqué, c'est-à-dire, ne s'est point couvert d'une pellicule blanche, sous la cloche dans laquelle on a reçu ce gaz.

On détermine de plus le contenu de la substance en hydrogène et en carbone par des expériences particulières, etc., en employant l'appareil décrit p. 443 pour brûler la substance au moyen de l'oxide cuivrique.

Liebig n'a jusqu'à présent trouvé que le moyen suivant qui fût efficace pour éviter la formation du gaz oxide nitrique. On mêle la substance organique avec une quantité convenable d'oxide cuivrique, et on ajoute ensuite au mélange une quantité de cuivre métallique très-divisé équivalente à la moitié environ de l'oxide cuivrique qu'on a employé. On peut employer ici un oxide cuivrique qui ait déjà servi à une ou deux combustions, et qui contienne déjà une quantité considérable de cuivre métallique.

Dans l'appareil représenté Pl. I, fig. 12, *a* est le tube de combustion, et *b* un petit tube plein de chlorure calcique. Ce dernier n'a d'autre but que de permettre, dans la détermination du nitrogène, de déterminer encore une fois, pour plus de sûreté, la quantité de l'hydrogène, que d'ailleurs on obtient déjà en déterminant le carbone. C'est pourquoi on pourrait très-bien s'en passer. *c* est un large tube plein d'hydrate potassique humecté, qu'on pourrait remplacer par de l'hydrate calcique. *e* est une boule pleine d'une dissolution de potasse pure. Voici à quoi sert cette boule : dès que la combustion est achevée, et l'appareil refroidi, on retourne la boule, ce que le tube de caoutchouc qui sert de jonction permet d'exécuter aisément, et au moyen d'une lampe à esprit-de-vin, on chasse la dissolution de potasse jusqu'au bouchon *f*. Tout l'acide carbonique que contient le tube de combustion *a* est absorbé complètement par cette dissolution ; la même chose a lieu pour l'acide carbonique qui est contenu dans le petit tube *b*, parce que le vide produit dans le tube de combustion y fait refluer ce gaz. Au bout d'une ou deux heures on peut mesurer le gaz nitrogène qui a été obtenu. On introduit sous la cloche *d* quelques petits morceaux de chlorure calcique fondu, pour dessécher le gaz. L'humidité influe peu sur son volume, il est vrai, mais, dans le cas où du gaz oxide nitrique se serait formé, on est sûr, en obtenant le gaz aussi sec que possible, que l'acide nitreux ne se condense point dans la cloche.

Dumas a indiqué une méthode (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XXIX, S. 92) pour déterminer plus exactement qu'on ne l'a fait jusqu'ici la quantité de nitrogène contenue dans les substances organiques nitrogénées. On cherche d'abord le contenu en hydrogène et en carbone au moyen d'une analyse particulière d'après la méthode de *Liebig*. Pour déterminer le contenu en nitrogène on emploie les mêmes dispositions qu'à l'ordinaire, si ce n'est qu'on introduit quelques grammes de carbonate plombique dans le bout fermé du tube de combustion. Après avoir fait le vide dans ce tube au moyen de la machine pneumatique à main, on décompose une portion du carbonate plombique par la caléfaction, pour chasser tout l'air qui peut encore se trouver dans le tube et y substituer de l'acide carbonique. Après quoi on fait de nouveau le vide dans le tube pour remplacer encore le gaz extrait par de l'acide carbonique, et on opère la combustion comme à l'ordinaire. On recueille les gaz sur le mercure au moyen d'une cloche contenant une forte lessive de potasse. Quand la décomposition est achevée, on fait chauffer de nouveau le carbonate plombique et l'on en dégage un ou deux litres d'acide carbonique, afin de faire passer la totalité du gaz nitrogène du tube dans la cloche. En agitant convenablement le mélange gazeux avec la dissolution de potasse, l'acide carbonique est absorbé et il reste du gaz nitrogène pur dont on peut mesurer le volume avec exactitude.

Dans cette méthode il n'y a d'autre précaution à prendre que d'employer une assez grande quantité de la substance organique pour qu'on obtienne au moins trente à quarante centimètres cubes de gaz nitrogène.

Lorsqu'on se propose d'analyser des substances organiques qui ne contiennent pas trop peu de nitrogène, et dans lesquelles il y ait un rapport connu et très-simple entre ce corps et le contenu en carbone ou le contenu en hydrogène, et qu'on veut seulement connaître le volume des gaz produits par la combustion d'une quantité pesée de la substance organique au moyen de l'oxide cuivrique, on peut se servir de l'appareil suivant, qui a été employé par *Gay-Lussac* et *Liebig*.

Le tube gradué *a* (Pl. I, fig. 10), destiné à recevoir le mélange gazeux, est placé dans un vase de verre. Le tube conducteur *b*, qui doit amener le gaz dans le tube gradué, a deux branches verticales et parallèles, dont l'ascendante touche presque au sommet du tube gradué, quand celui-ci est aussi enfoncé que possible. L'autre branche se trouve hors du tube de verre. Après avoir rempli le vase de mercure, et engagé le tube conducteur dans le tube gradué, on enfonce celui-ci dans le mercure, de manière à chasser par le tube conducteur l'air atmosphérique qu'il contient, et dont cependant une certaine quantité y reste encore. On assujettit le tube de verre dans sa nouvelle situation, soit en le saisissant avec une main susceptible d'être retenue par une vis de pression à une plus ou moins grande hauteur le long d'une tige en bois, soit, comme dans la figure, en appuyant dessus un morceau de liége *e*, contenu entre les branches de la main. On met le mercure du tube gradué parfaitement

de niveau avec celui du vase de verre, et on détermine avec exactitude le volume de l'air atmosphérique qui se trouve dans le tube. Alors on prend le tube *a*, contenant le mélange de la substance qu'on veut examiner avec l'oxide cuivrique, et on l'adapte, par le moyen d'un bouchon de liége, au tube conducteur, qu'on place entre les deux branches du support *L*. Aussitôt que le mélange est décomposé, le gaz qui se dégage déprime le mercure dans le tube gradué, il faut remonter le main vissée dans la même proportion. Lorsque la décomposition est achevée, on enlève le feu, et après le refroidissement complet, on égalise le niveau du mercure dans l'intérieur et à l'extérieur du tube *a*. Il est clair que le volume de gaz qui a pénétré dans le tube gradué pendant l'opération, comprend exactement la totalité des gaz qui se sont produits par l'effet de la décomposition.

Quand on fait cette expérience, il faut veiller à ce que le tube se refroidisse graduellement, pour qu'il ne casse pas en refroidissant, ce qui obligerait évidemment à recommencer tout le travail. *Gay-Lussac* et *Liebig* introduisent ensuite, dans le tube contenant le mélange, celui qui renferme du chlorure calcique destiné à retenir l'eau, après avoir pesé ce dernier. Le tube plein de chlorure calcique s'adapte exactement à l'intérieur de ce tube, et il est effilé par celle de ses extrémités qui regarde le mélange. On referme alors le tube contenant le mélange avec un bouchon de liége que traverse le tube de dégagement. On le place à nu sur une grille en fil de fer, supportée par un fourneau dont le cendrier et la porte sont fermés, et on le fait rougir en l'enveloppant de charbons ardens.

Cet appareil peut être employé, lorsqu'on veut déterminer, par exemple, le volume du mélange de gaz acide carbonique et de gaz nitrogène, obtenu en brûlant des substances cyanifères au moyen de l'oxide cuivrique, ou le volume du gaz nitrogène dégagé de substances ammoniacales par le même traitement. Cependant si l'on veut, dans le premier cas, déterminer exactement le rapport entre le gaz acide carbonique et le gaz nitrogène, il faut recueillir le mélange dans deux différens tubes de verre gradués, alors on ne peut placer ces tubes dans un bocal de verre tel que celui représenté Pl. I, fig. 10, mais il est nécessaire de conduire le tube conducteur dans l'appareil à mercure, où se trouvent les tubes gradués qui sont remplis du même métal. Du reste on fait l'expérience de la manière indiquée ci-dessus. Outre une partie du mélange gazeux, le premier tube contient la totalité de l'air atmosphérique qui était renfermé dans l'appareil avant la combustion, le deuxième tube contient au contraire le mélange gazeux à l'état de pureté. Pendant le refroidissement il passe de ce tube dans l'appareil une quantité du mélange gazeux égale à celle de l'air qui le remplissait auparavant, de sorte que le gaz recueilli dans les deux tubes a exactement le même volume que celui du gaz produit par la combustion. Maintenant on détermine avec précision le rapport du gaz acide carbonique au gaz nitrogène, dans le mélange gazeux du second tube, de la manière connue, au moyen de l'hydrate potassique.

On peut, d'après *Dumas* (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XIX, S. 470), objecter contre cette manière de procéder que la proportion du gaz nitrogène et de l'acide carbonique qui se dégagent pendant la combustion de la substance ne reste pas toujours la même dans le cours de l'opération, et qu'aux diverses époques de celle-ci, tantôt l'un, tantôt l'autre des deux prédomine. Cependant, selon *Liebig*, ce cas n'a lieu que dans la combustion de substances organiques qui dégagent des produits volatils à un degré de chaleur moins élevé que celui qui est nécessaire pour les brûler. On peut éviter l'inconvénient en augmentant la masse de l'oxide cuivrique.

Gay-Lussac et *Liebig* (Annales de Chimie et de Physique, T. XXV, pag. 301) se sont servis d'une autre méthode pour obtenir exempt de tout mélange d'air atmosphérique le gaz qui se dégage dans des analyses de substances contenant du cyanogène, et pouvoir y déterminer la proportion de gaz acide carbonique et de gaz nitrogène, avec une exactitude telle qu'on puisse acquérir la conviction que, dans le corps organique, le rapport entre le carbone et le nitrogène est égal à celui des mêmes élémens dans le cyanogène. Au tube de verre contenant le mélange d'oxide cuivrique avec la substance à analyser, ils en ajoutèrent un en cuivre, auquel s'adaptait un tube de verre destiné à recevoir le gaz qui se dégage. Ce tube était courbé à angle droit, et la branche descendante, qui se terminait dans une cuve à mercure, avait un mètre de longueur. Au tube de cuivre en était soudé un autre faisant angle droit avec lui, muni d'un robinet, et communiquant avec une machine pneumatique, par le moyen d'un tube flexible en plomb. Lorsqu'on fait le vide dans l'appareil, le mercure ne peut monter dans le long tube de verre qu'à peu près jusqu'à la hauteur de 0,760 mètre. On ferme ensuite le robinet, et on fait cesser ainsi toute communication avec la machine pneumatique. Vient-on alors à faire rougir le mélange, le gaz qu'on recueille est exempt d'air atmosphérique, et l'on peut y déterminer avec une grande précision la proportion des différens gaz.

J'ai déjà fait remarquer plusieurs fois, dans ce qui précède, que le contenu en carbone de beaucoup de substances, par exemple, de toutes les combinaisons du chlore avec le carbone peut être déterminé quantitativement de la même manière que celui des substances organiques, par le brûlement au moyen de l'oxide cuivrique.

Plusieurs combinaisons gazeuses de l'hydrogène peuvent également être analysées quantitativement au moyen de l'oxide cuivrique. Telles sont surtout les diverses combinaisons gazeuses du carbone avec l'hydrogène. Il suffit d'en faire passer très-lentement un volume quelconque à travers un tube de porcelaine contenant un grand excès d'oxide cuivrique, et de chauffer celui-ci jusqu'au rouge. On détermine alors la quantité de l'eau et le volume du gaz acide carbonique.

L'analyse de toutes les substances auxquelles on donne ordinairement le nom d'organiques, et qui sont composées d'hydrogène, de carbone, d'oxigène, et parfois aussi de nitrogène, n'a de valeur, quand on l'a exécutée comme il vient d'être dit, qu'autant que le corps sur lequel on opère est parfaitement pur et exempt de toutes matières étrangères. Mais ces conditions sont très-difficiles à remplir, surtout lorsqu'on ne peut point obtenir la substance à l'état cristallin. Si la substance est de nature à produire des combinaisons salines avec des bases, on peut facilement calculer son poids atomistique, en la combinant avec une base de manière à produire une combinaison saline neutre, et en déterminant le contenu de cette combinaison en base. Lorsque le sel neutre qu'on a préparé est exempt d'eau de cristallisation, on trouve la quantité de la substance organique par la perte, le poids atomistique de la base, qui est connu, fait ensuite connaître facilement celui de la substance organique.

On a coutume de combiner la substance organique avec de l'oxide plombique, parce que cet oxide forme, dans un très-grand nombre de cas, avec la plupart des substances organiques acides, des sels anhydres, dont il est très-facile de déterminer le contenu en oxide plombique. L'unique désavantage qu'entraîne le choix de l'oxide plombique, c'est que cet oxide produit des combinaisons multiples avec la plupart des acides : on ne peut donc savoir, dans beaucoup de cas, laquelle de ces combinaisons est le sel neutre, et celui-ci peut être mêlé ou souillé de sels basiques. L'oxide argentique et d'autres bases dont les sels sont également faciles à analyser, ne présentent pas ce désavantage.

On s'y prend de la manière suivante, d'après *Berzélius*, pour analyser le sel plombique : Le sel est séché à 100° dans un courant d'air qui passe à travers un long tube rempli de chlorure calcique fondu, ensuite on le laisse refroidir jusqu'à la température ordinaire, en continuant toujours à faire arriver dessus le même courant d'air ; puis on en pèse une certaine quantité dans un verre de montre taré. On le chauffe aussitôt sur ce même verre, au-dessus de la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, de manière que la masse s'enflamme au bord, sur un point, après quoi on diminue la chaleur, afin que la combustion continue à s'opérer d'elle-même avec lenteur. Sans cette précaution, la chaleur pourrait s'élever assez, pendant la combustion du sel, pour que la masse devînt très-rouge, et qu'il se volatilisât un peu de plomb. La combustion étant terminée, on chauffe la masse jusqu'à ce qu'elle commence à rougir, afin qu'il n'y reste point de charbon non brûlé, puis on la laisse refroidir, et on la pèse. Le résidu est un mélange de plomb ou de sous-oxide de plomb et d'oxide plombique. En versant dessus de l'acide acétique étendu, l'oxide plombique se dissout, et lorsqu'ensuite on ajoute davantage d'acide acétique, le sous-oxide jusqu'alors pulvérulent s'agglutine en une masse cohérente de plomb réduit. On lave bien cette masse avec de l'eau, que l'on décante avec précaution, on la fait sécher au bain-marie, et on la pèse. Pour 100 parties de plomb réduit, on ajoute au résidu rougi 7,725 parties d'oxigène, ce qui fait connaître la quantité totale d'oxide plombique existante dans le sel. On peut aisément, d'après cela, calculer la capacité de saturation. Cette expérience, qu'il n'est pas nécessaire d'exécuter sur de grandes quantités et qui doit être répétée plusieurs fois de suite, donne, lorsqu'on la fait avec quelque circonspection, un résultat beaucoup plus exact que toute autre à laquelle on pourrait avoir recours pour déterminer la quantité de l'oxide plombique dans la combinaison, et elle a ce grand avantage sur toutes les autres qu'on peut la terminer en très-peu de temps.

Brunner a trouvé (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XXVI, S. 507) qu'on obtient la quantité de l'oxide plombique d'une manière plus facile et plus sûre en mêlant la combinaison à brûler, sur le verre de montre même, avec le double ou le triple de son volume de sable quartzeux fin, épuisé par l'acide hydrochlorique, dépouillé de la poussière par la lévigation à l'eau, et desséché de nouveau, tenant exactement ce mélange sur le verre de montre, et le grillant ensuite au-dessus de la lampe à esprit-de-vin, jusqu'à ce qu'il se soit entièrement transformé en une poudre d'un jaune pur et qu'il ne se développe plus d'étincelles par l'agitation. Pendant qu'on opère le grillage, on remue la masse avec un tube de thermomètre scellé et aplati par un bout. La diminution de poids qu'on trouve après le refroidissement de la capsule, donne immédiatement la quantité de la substance organique contenue dans la combinaison. Le mélange du corps organique avec la poudre quartzeuse a notamment pour objet de rendre la combustion plus lente et plus uniforme. La masse n'entre jamais en une vive incandescence, elle ne se coagule ni ne se boursoufle, et, à la faveur du grand nombre d'interstices et de l'agitation du mélange, chaque particule peut obtenir le contact de l'air, de sorte que le brûlement se fait d'une manière facile et complète. Pour s'en convaincre on épuise le résidu avec de l'acide acétique et on enlève complétement l'acétate plombique par le lavage à l'eau. Lorsqu'ensuite on vient à ar-

rougir le quartz avec de l'acide nitrique, celui-ci n'emportera aucune trace pondérable de plomb, si la combustion a été opérée d'une manière convenable.

Si la substance organique est volatile, ou si l'acide sulfurique la décompose facilement en combinaisons volatiles, on peut analyser aisément le sel plombique, en le traitant par l'acide sulfurique, calcinant le sulfate plombique obtenu, et calculant le contenu en oxide plombique d'après la quantité de ce sulfate.

Lorsqu'on a combiné la substance organique avec l'oxide argentique, l'analyse est encore plus facile, car on n'a qu'à prendre une quantité pesée du sel argentique et à l'échauffer avec circonspection jusqu'au rouge naissant, dans un verre de montre, en suivant la marche tracée ci-dessus. Il reste de l'argent métallique pur.

Après avoir déterminé de cette manière le poids atomistique de la substance, on décompose celle-ci par l'oxide cuivrique, soit seule, soit, ce qui vaut mieux encore, combinée avec une base, et de préférence avec l'oxide plombique ou l'oxide argentique, et on détermine la quantité de l'hydrogène et du carbone; enfin on détermine celle de l'oxigène d'après la perte. Il faut maintenant examiner si cette quantité d'oxigène est un multiple par un nombre entier de la capacité de saturation trouvée par l'expérience précédente; elle doit au moins ne pas s'éloigner beaucoup d'un multiple du nombre qui exprime la capacité de saturation. Car comme, dans les sels que les acides inorganiques forment avec les bases, l'oxigène de l'acide doit être un multiple par un nombre entier de celui de sa base, la même chose doit avoir lieu également pour les combinaisons des acides organiques avec les bases. Par conséquent, toutes les fois qu'on ne trouve pas ce rapport, c'est une preuve ou qu'une erreur a été commise dans l'analyse, ou que la substance sur laquelle on a opéré n'était point pure.

Il est facile de calculer le nombre des atomes d'hydrogène, de carbone et d'oxigène dans la substance qu'on a analysée. Si l'on admet que le nombre des atomes d'oxigène contenus dans cette substance est autant de fois supérieur à celui des atomes d'oxigène de la base avec laquelle celle-ci forme une combinaison neutre, que l'oxigène de la substance organique est multiple de celui de la base, on parvient sans peine à déterminer aussi le nombre des atomes de l'hydrogène, du carbone et du nitrogène, si ce dernier corps existe.

Je vais expliquer ce calcul par un exemple. En faisant analyser de l'acide tartrique, *Berzelius* (*Poggendorff's Annalen*, Bd. XIX, S. 305), a trouvé que cet acide forme avec l'oxide plombique un sel anhydre composé, sur 100 parties, de 62,7431 d'oxide plombique et de 37,2569 d'acide tartrique. Le poids atomistique de l'oxide plombique étant 1394,5, on trouve celui de l'acide tartrique au moyen de la proportion 62,7431 : 37,2569 = 1394,5 : 828,05. On a ensuite brûlé, au moyen de l'oxide cuivrique, un gramme du tartrate plombique contenant, d'après ce qui précède, 0,372569 gramme d'acide tartrique, et l'on a obtenu 0,101 gramme d'eau et 0,4975 gramme d'acide carbonique, qui renferment respectivement 0,01122 gramme d'hydrogène et 0,13780 gramme de carbone. L'oxigène de cette quantité d'acide tartrique, qu'on trouve par la perte, s'élève par conséquent à 0,22375 gramme. Or, l'oxigène de 0,627431 gramme d'oxide plombique pesant 0,04499 gramme, l'oxigène de l'acide est un multiple par 5 de celui de la base. Mais si l'acide contient 5 atomes d'oxigène, on trouve, en comparant le poids atomistique de ce dernier avec ceux du carbone et de l'hydrogène qu'il doit renfermer, 4 atomes d'hydrogène et 4 atomes de carbone. Or le poids atomistique d'une substance composée de 5 atomes d'oxigène, 4 atomes d'hydrogène et 4 atomes de carbone, est de 830,707, nombre qui coïncide presque avec le poids atomistique calculé d'après l'analyse du tartrate plombique.

Il ne faut jamais prendre, pour l'analyse d'une substance organique, sa combinaison avec un alcali fixe ou avec une terre alcaline, parce que ces bases retiennent de l'acide carbonique quand on décompose le sel en le faisant rougir avec de l'oxide cuivrique.

Lorsque la substance organique joue le rôle d'une base et qu'elle forme des sels cristallisables avec les acides inorganiques, on détermine son poids atomistique en s'y prenant comme pour les substances organiques acides. Si on choisit le sulfate et que ce sel soit soluble, on peut déterminer exactement l'acide sulfurique au moyen de la dissolution d'un sel barytique et calculer le poids atomistique de la base organique, après s'être convaincu de l'absence d'eau de cristallisation, ou après avoir déterminé la quantité de cette eau, dans le cas où le sel en contient.

Les difficultés sont bien plus grandes lorsqu'il s'agit d'apprécier l'exactitude de l'analyse des substances organiques qui ne forment pas de combinaisons salines avec les bases. On est alors obligé de se borner à rechercher si le rapport qu'on a trouvé entre les éléments correspond à des nombres entiers de carbone, d'hydrogène, d'oxigène et de nitrogène, ce qui peut cependant avoir lieu, à très peu de chose près, pour des substances composées d'un très-grand nombre d'atomes de ces corps simples, quoique l'analyse soit fausse.

APPENDICE.

Dans ce qui va suivre j'ai décrit très brièvement la marche qu'il faut adopter pour l'analyse chimique de quelques substances en petit nombre, très-répandues et d'une composition peu compliquée. Ce travail s'adresse aux commençans qui n'ont pas l'occasion de faire les premières recherches analytiques sous les yeux de chimistes expérimentés, et qui, après avoir acquis des connaissances générales en chimie, n'ont d'autre guide que ce Manuel ou des ouvrages semblables, pour déterminer quantitativement les principes constituans de substances qu'ils ont soumises auparavant à une analyse qualitative. Ceux qui débutent doivent d'abord s'exercer à déterminer les composans de quelques substances peu complexes, comme celles dont j'ai fait choix pour le présent appendice. Veulent-ils ensuite passer à l'analyse de composés moins simples, ils auront acquis assez d'expérience et de circonspection pour être en état de choisir eux-mêmes, à l'aide de ce Manuel, la marche qu'il convient de suivre.

Sulfate ferreux avec de l'eau. — Vitriol de fer.

Après avoir pesé le sel, on le dissout dans une petite quantité d'eau, on ajoute de l'acide nitrique à la dissolution et on fait chauffer le tout (p. 254). Ensuite on étend la liqueur avec de l'eau, on en précipite l'oxide ferrique au moyen de l'ammoniaque (p. 280), et on calcule le contenu en oxide ferreux d'après la quantité de l'oxide ferrique précipité. On acidifie la liqueur filtrée par l'acide hydrochlorique (p. 343), et on la décompose à l'aide d'une dissolution de chlorure barytique (p. 343). D'après la quantité du sulfate barytique obtenu on peut calculer celle de l'acide sulfurique.

On arrive à la connaissance de l'eau de cristallisation par la perte (p. 413), ou, en opérant sur une nouvelle quantité de sulfate, à l'aide de la méthode décrite p. 412.

Sulfate cuivrique et eau. — Vitriol de cuivre.

Lorsqu'on a abondance de matière, le mieux est d'en employer trois quantités différentes pour trouver les trois composans du sel.

La première quantité sert à déterminer l'eau de cristallisation (p. 412).

Après avoir dissous la seconde quantité dans l'eau, on acidule la dissolution de quelques gouttes d'acide hydrochlorique et on y ajoute une dissolution de chlorure barytique (p. 343), pour calculer la quantité de l'acide sulfurique d'après celle du sulfate barytique obtenu.

La dissolution de la troisième quantité est traitée à chaud par une lessive de potasse pour en précipiter l'oxide cuivrique (p. 270).

Y a-t-il manque de matière, on consacre le même échantillon à la recherche des trois composans : on détermine d'abord l'eau de cristallisation, et, après avoir dissous le sel anhydre dans l'eau et acidifié la dissolution à l'aide d'un peu d'acide hydrochlorique, on mêle la liqueur avec une dissolution de chlorure barytique. On sépare la liqueur du sulfate barytique par la filtration et on la traite avec de l'acide sulfurique étendu pour la débarrasser de la baryte ajoutée en excès (p. 343), après quoi on précipite l'oxide cuivrique au moyen de l'hydrate barytique.

Lorsque l'hydrate potassique est exempt de toute trace de sulfate, on peut, après avoir déterminé l'eau, précipiter la dissolution du sel par l'hydrate potassique, aciduler d'acide hydrochlorique la liqueur débarrassée de l'oxide cuivrique par la filtration, et y déterminer ensuite l'acide sulfurique au moyen d'une dissolution de chlorure barytique.

Sulfate ferreux mêlé avec du sulfate cuivrique, zincique et magnésique, mélange qu'on obtient quelquefois en préparant le vitriol de fer.

Après avoir acidifié la dissolution d'une quantité pesée du sel au moyen de quelques gouttes d'acide hydrochlorique, on y ajoute une dissolution de chlorure barytique, pour déterminer le contenu en acide sulfurique (p. 343). On traite la liqueur filtrée par la quantité d'acide sulfurique requise pour la débarrasser de la baryte qui est en excès (p. 343). On fait alors passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur filtrée et convenablement acidifiée, à cause du contenu en oxide zincique (p. 282), pour précipiter l'oxide cuivrique à l'état de sulfure cuivrique (p. 281), qu'on transforme en

oxide cuivrique (p. 281). La liqueur filtrée est échauffée modérément jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du gaz sulfide hydrique, ensuite on la traite par l'acide nitrique ou par le gaz chlore (p. 234), et, après l'avoir neutralisée exactement par l'ammoniaque, on en précipite l'oxide ferrique à l'état de succinate ferrique (p. 256). La liqueur débarrassée du précipité par la filtration est mêlée avec du sulfhydrate ammonique : le sulfure zincique qui se précipite est converti en oxide zincique (p. 264). On filtre la liqueur, et après avoir détruit le sulfhydrate ammonique (p. 253) qu'elle contient, on détermine son contenu en magnésie.

Sulfure cuivrique avec sulfure de fer. — Pyrite cuivreuse.

Après l'avoir réduite en poudre fine par la trituration, on la pèse et on la traite par l'eau régale dans un petit matras (p. 334). Quand le soufre mis à nu a pris une couleur jaune (p. 335), on le sépare, on le pèse et on le brûle pour s'assurer de sa pureté (p. 336). On détermine l'acide sulfurique contenu dans la liqueur qui a été séparée du soufre par la filtration, en le précipitant à l'état de sulfate barytique à l'aide du chlorure barytique (p. 333), et on enlève ensuite par l'acide sulfurique le sel barytique ajouté en excès (p. 333). L'oxide cuivrique et l'oxide ferrique sont alors dissociés par le gaz sulfide hydrique (p. 281), le sulfure cuivrique obtenu est transformé en oxide cuivrique (p. 281) dont la quantité sert à calculer celle du cuivre. Après avoir dépouillé du sulfide hydrique en excès la liqueur séparée du sulfure cuivrique par la filtration, on l'échauffe avec de l'acide nitrique pour faire passer l'oxide ferreux à l'état d'oxide ferrique (p. 234), qu'on précipite par l'ammoniaque et d'après la quantité duquel on calcule le contenu en fer.

Lorsqu'on a abondance de matière, on facilite l'analyse en prenant deux échantillons de cuivre pyriteux, les pesant et consacrant l'un seulement à la recherche du contenu en soufre et l'autre à la détermination des quantités de cuivre et de fer. On les traite l'un et l'autre de la même manière par l'eau régale, la liqueur obtenue en oxidant le second échantillon est soumise à l'action du gaz sulfide hydrique, immédiatement après qu'on l'a séparée du soufre.

Sulfate potassique, sulfate aluminique et eau de cristallisation. — Alun.

Après avoir pulvérisé une certaine quantité du sel, on le pèse et on en détermine l'eau de cristallisation en le calcinant avec de l'oxide plombique (p. 412).

Dans la dissolution d'une autre portion du sel on précipite l'alumine par celle du carbonate ammoniacal (p. 245) ; on filtre la liqueur et on détermine son contenu en potasse à l'état de sulfate potassique (p. 247). Après avoir acidulé d'acide hydrochlorique la dissolution d'une troisième quantité de sel, on y ajoute du chlorure barytique, pour trouver la proportion de l'acide sulfurique (p. 342).

Sulfate potassique, sulfate ammonique, sulfate aluminique avec de l'eau de cristallisation. — Espèce d'alun qu'on peut rencontrer dans le commerce.

On pulvérise le sel et l'on en calcine une quantité pesée avec de l'oxide plombique (p. 412), pour déterminer le poids commun de l'eau de cristallisation et de l'ammoniaque.

Après avoir déterminé le poids d'une autre portion du sel et l'avoir dissoute dans l'eau, on acidifie la dissolution et on en précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate barytique au moyen du chlorure barytique (p. 342).

On ajoute une dissolution de chlorure platinique à celle d'une troisième fraction du sel, on évapore la liqueur avec beaucoup de circonspection, et à la moindre chaleur possible, à peu près jusqu'à siccité, et on traite la masse sèche par l'alcool (p. 234). On rassemble sur un filtre pesé le chlorure platinico-potassique et le chlorure platinico-ammonique qui se séparent, et on en détermine le poids (p. 234 et 436), on le fait rougir ensuite (p. 234 et 436), on traite le résidu de la calcination par l'eau pour le débarrasser du chlorure potassique, dont on détermine le poids, et on calcule la quantité de l'ammoniaque. On peut aussi se dispenser de peser le filtre sur lequel on jette les sels doubles, calciner ceux-ci, épuiser la masse rougie par l'eau (p. 234), déduire la quantité de la potasse du chlorure potassique obtenu, et la quantité totale de la potasse et de l'ammoniaque du platine restant, et retrancher le contenu en platine des poids réunis de l'ammoniaque et de l'eau, pour trouver la quantité de cette dernière (p. 436).

La dissolution d'une quatrième portion du sel est mêlée avec une dissolution de carbonate ammoniacal, qui précipite l'alumine (p. 245).

Lorsqu'on n'a qu'une faible quantité de matière à sa disposition, on fait servir la même dose à la détermination de l'acide sulfurique et de l'alumine; à cet effet on précipite l'alumine de la dissolution saline au moyen du carbonate ammoniacal, et, après avoir filtré la liqueur, on l'acidifie avec de l'acide hydrochlorique et on en précipite l'acide sulfurique par le chlorure barytique.

Alliage de cuivre, de zinc, d'étain, de plomb et de fer. — Laiton, bronze.

On dissout à chaud une quantité pesée du laiton dans de l'acide nitrique, par le repos il se sépare quelquefois de la dissolution une petite quantité d'oxide stannique, dont on détermine la quantité (p. 304). La liqueur filtrée et étendue d'eau est mé-

lée avec un peu d'acide sulfurique, puis abandonnée pendant assez long-temps au repos : par ce moyen il se précipite une petite quantité de sulfate plombique d'après le poids duquel on calcule le contenu en plomb. On fait passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur filtrée, afin de précipiter le cuivre à l'état de sulfure cuivrique ; cependant il faut auparavant ajouter de l'acide sulfurique ou hydrochlorique à la liqueur, pour que le sulfide hydrique ne précipite point de sulfure zincique (p. 282). Le sulfure cuivrique est converti en oxide cuivrique (p. 281), dont le poids sert à calculer la quantité du cuivre. La dissolution séparée du sulfure cuivrique est concentrée par l'évaporation ; quand elle a perdu l'odeur du gaz sulfide hydrique, on précipite l'oxide zincique au moyen d'un carbonate alcalin (p. 264), et on calcule la teneur en zinc.

L'oxide zincique peut contenir un peu d'oxide ferrique, dont on le débarrasse à l'aide du carbonate calcique (p. 264).

On s'y prend de la même manière pour analyser les bronzes et d'autres alliages de l'étain et du cuivre, dans lesquels il peut y avoir de petites quantités de fer, de zinc et de plomb.

ADDITION POUR LA PAGE 186 DE LA PREMIÈRE PARTIE,

PAR B. VALÉRIUS.

Le fluor vient d'être isolé par *Pelouze*, qui l'a obtenu en faisant passer du chlore dans une dissolution de fluorure argentique. Deux années auparavant *Baudrimont* était parvenu à dissocier le fluor à un état de pureté suffisante pour étudier ce corps. Les propriétés que *Baudrimont* assigne au fluor sont les suivantes.

Le fluor est gazeux, brun-jaunâtre très-foncé; son odeur a beaucoup d'analogie avec celle du chlore et avec celle du sucre brûlé; il est sans action sur le verre; il décolore l'indigo et se combine directement avec l'or.

M. *Baudrimont* a obtenu la première fois le fluor en faisant passer du fluorure de bore sur du minium chauffé au rouge, et le recueillant dans un vase sec, comme on le fait pour le chlore : actuellement il l'obtient en traitant simplement dans une fiole de verre un mélange de fluorure de calcium et de bi-oxide de manganèse par l'acide sulfurique; mais ainsi obtenu, il est mêlé avec de la vapeur d'acide fluorhydrique et du gaz fluosilicique qui ne s'opposent pourtant point à ce que l'on puisse en obtenir les principales propriétés.

TABLE ALPHABÉTIQUE

DE LA PREMIÈRE PARTIE.

TABLE ALPHABÉTIQUE

DE LA SECONDE PARTIE.

TABLE DES MATIÈRES

DE LA PREMIÈRE PARTIE.

PREMIÈRE DIVISION.

DE LA MANIÈRE DONT LES SUBSTANCES SIMPLES ET LEURS COMBINAISONS SIMPLES SE COMPORTENT AVEC LES RÉACTIFS.

SECONDE DIVISION.

DE LA MARCHE A SUIVRE DANS LES ANALYSES QUALITATIVES.

TABLE DES MATIÈRES

DE LA DEUXIÈME PARTIE.

DE LA MARCHE A SUIVRE DANS LES ANALYSES QUANTITATIVES.

FIN DES TABLES.

TABLES

SERVANT, DANS LES ANALYSES QUANTITATIVES, A CALCULER LA QUANTITÉ D'UNE SUBSTANCE D'APRÈS CELLE QUI A ÉTÉ TROUVÉE D'UNE AUTRE SUBSTANCE.

Il est rare que, dans l'analyse chimique d'une substance, on détermine la quantité de ses principes constituans par des pesées immédiates exécutées sur chacun en particulier : ordinairement on les calcule d'après le poids de leur combinaison avec d'autres corps, par exemple, la quantité du soufre et de l'acide sulfurique d'après le poids du sulfate de baryte. Souvent il arrive aussi qu'une combinaison qui forme un principe constituant de la substance décomposée, par exemple un oxide, se trouve dans le cours de l'analyse transformée en une autre combinaison, par exemple en un chlorure ou en un sulfure, et que l'on parvient à isoler celle-ci au lieu de la première. Enfin le cas se présente où l'on préfère, pour plus d'exactitude, de déterminer le principe constituant simple d'une substance au lieu du principe immédiat, comme la séparation du mercure au lieu du chlorure de mercure en offre un exemple.

Dans tous ces cas et dans ceux qui leur sont semblables, pour obtenir les quantités cherchées des principes immédiats de la substance analysée, on doit les calculer auparavant au moyen des matières simples ou composées fournies par l'analyse.

Les Tables suivantes faciliteront, autant que possible, ces calculs.

La première colonne des Tables, sous le titre de TROUVÉ, donne les noms des substances qu'on rencontre dans les recherches analytiques, et dont les quantités peuvent être déterminées par des pesées immédiates. Les formules chimiques dont *Berzélius* se sert pour exprimer, d'une manière figurée, la composition chimique de ces corps, ont été jointes à chacun d'eux, afin d'éviter les équivoques auxquels les noms seuls pourraient quelquefois donner lieu relativement à la composition.

On trouve une explication de ces formules dans le Traité de Chimie, par *Berzélius*, t. IV, pag. 609.

La seconde colonne, intitulée CHERCHÉ, indique les noms des substances dont la quantité doit être calculée d'après le poids des substances inscrites dans la première. Là, aussi, les formules chimiques ont été ajoutées.

La troisième colonne, portant 1 pour titre, indique la quantité de la substance cherchée désignée dans la seconde colonne que contient 1,00000 partie d'un poids quelconque de la substance trouvée portée à la première colonne, ou qui correspond à 1,00000 partie de cette dernière. En ramenant la virgule à droite, on apprend quelle quantité de substance *cherchée* existe dans 10, 100, 1000, etc. parties de la substance *trouvée*.

Les huit colonnes suivantes, intitulées 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, et 9, marquent les quantités de substances *cherchées* qui sont contenues dans 2,00000, 3,00000, 4,00000, 5,00000, 6,00000, 7,00000, 8,00000 et 9,00000 parties d'un poids quelconque de substances *trouvées* inscrites à côté d'elles, sur la première colonne, ou correspondantes à ces nombres de parties de celles-ci.

Maintenant il est facile, à l'aide d'une simple addition, de trouver la quantité de la substance *cherchée* d'après un nombre quelconque d'une unité de poids des substances *trouvées*. A cet effet, pour chaque chiffre de la quantité en poids de la substance *trouvée*, on additionne ensemble les nombres que portent, sur les lignes correspondantes aux substances *cherchées*, les neuf dernières colonnes des tables intitulées 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9. Cependant, comme les nombres de la substance *cherchée*, qui sont indiqués dans les neuf colonnes chiffrées, correspondent à 1,00000, 2,00000, etc. parties de la substance *trouvée*, il faut, quand on veut connaître les quantités correspondantes à 0,1, 0,01, 0,001, etc. parties de la substance *trouvée*, reculer la virgule d'un, deux, trois, etc. chiffres à gauche. On la ramène de même à droite, lorsqu'il s'agit de déterminer la quantité correspondante à 10, 100, 1000, etc. parties de la substance *trouvée*.

Par exemple, on veut savoir combien il y a de potasse contenue dans 2,038 grammes de sulfate potassique. On cherche le sulfate po-

tassique dans la première Table potassium, et on additionne ensemble les nombres suivans :

De la colonne 2 (sans changer la virgule). 1,08134
De la colonne 6 (en reculant la virgule d'un rang vers la gauche). 0,32440
De la colonne 5 (en reculant la virgule de deux rangs vers la gauche). 0,02703
De la colonne 8 (en reculant la virgule de trois rangs vers la gauche). 0,00432
2,658 grammes de sulfate potassique contiennent. . . . 1,43700 gram. de potasse.

On voit de suite que, dans presque tous les calculs, les derniers chiffres des nombres qu'on doit additionner ensemble, peuvent être laissés de côté, sans qu'il en résulte d'erreur grave.

Cette disposition des Tables, que *Poggendorff* a employée le premier (Annalen, Bd. xxi, S. 609), évite à ceux qui ne sont pas habitués à se servir des tables de logarithmes, une foule de multiplications et de divisions fastidieuses. Mais, pour ceux mêmes qui sont exercés aux calculs logarithmiques, ces tables sont infiniment plus commodes que celles de logarithmes, dans les calculs qu'exigent les analyses chimiques. Enfin elles donnent des résultats infiniment plus exacts que les tables de logarithmes et les échelles d'équivalens, dont un chimiste ne doit jamais faire usage quand il s'agit d'analyses rigoureuses.

Les nombres contenus dans les Tables ont été calculés d'après les poids atomiques des corps simples que *Berzélius* a admis et qu'il a déduits, pour la plupart, d'expériences faites par lui-même. Ils ont été en partie déterminés d'après des suppositions récentes de *Berzélius*. (*Poggendorff's* Annalen, Bd. xiv, S. 566.) A chaque corps simple on a ajouté le poids de son atome, afin que chacun pût se convaincre par soi-même de l'exactitude des nombres indiqués dans les Tables.

Les Tables ne contiennent, parmi les substances d'après la quantité desquelles on peut calculer celle d'autres substances, que celles dont il a été question dans le cours de cet ouvrage. Cependant le calcul sera facile aussi à établir pour toutes les autres substances dont la composition atomique est connue. Je citerai seulement ici quelques exemples, afin de rendre cette proposition plus sensible.

On veut savoir, par exemple, combien une quantité donnée d'oxide cuivrique donnerait de chlorure cuivrique, si on la dissolvait dans de l'acide hydrochlorique, et qu'on évaporât la dissolution jusqu'à parfaite siccité. Comme la nécessité de cette connaissance ne se présente jamais dans les analyses quantitatives, il n'a point été dit dans la vingt-troisième Table, à l'article de l'oxide cuivrique, à combien s'élève la quantité de chlorure cuivrique qui correspond à une quantité déterminée de cet oxide. Rien, cependant, n'est plus facile à calculer : Supposons que la quantité d'oxide cuivrique soit de 1,339 gramme. D'après les troisième et quatrième lignes de la vingt-troisième Table, cette quantité contient 1,065 gramme de cuivre, et 0,274 gramme d'oxigène. On verra ensuite, d'après la neuvième ligne de la quarante-huitième Table, combien il faut de chlore pour correspondre à 0,274 gramme d'oxigène, et l'on trouvera qu'il en faut 1,213 gramme. Si l'on additionne cette quantité avec celle de 1,065 gramme de cuivre, on obtient 2,298 grammes de chlorure cuivrique.

Veut-on savoir, au contraire, combien une quantité donnée, par exemple 2,298 grammes, de chlorure cuivrique produirait d'oxide cuivrique, si l'on dissolvait ce chlorure dans l'eau, et qu'on le décomposât par la dissolution de potasse, on cherche dans la quarante-huitième Table, à la trente-septième série, combien 2,298 grammes de chlorure cuivrique contiennent de chlore, et on trouve qu'il y entre 1,213 gramme de chlore, et par conséquent aussi 1,065 gramme de cuivre. On voit ensuite, par la dixième série de la quarante-huitième Table, que 1,213 gramme de chlore correspond à 0,274 gramme d'oxigène. Si l'on additionne cette dernière quantité avec 1,065 gramme de cuivre, on obtient 1,339 gramme d'oxide cuivrique, correspondant à 2,298 grammes de chlorure cuivrique.

Dans certains cas plus compliqués il a été mis au bas de quelques Tables des notes qui se rapportent à des passages du texte de l'ouvrage. Il suffira au lecteur de quelques réflexions pour résoudre d'autres problèmes, dont la solution ne peut point être obtenue immédiatement par les Tables.

Les corps simples dont on a indiqué le poids atomistique ont été rangés par ordre alphabétique, mais dans les tables suivantes l'ordre, dans lequel se succèdent les corps simples dont les composés font l'objet des recherches analytiques, est le même que celui qui a été adopté dans l'ouvrage. Pour plus de facilité on a écrit à côté des corps simples rangés par ordre alphabétique les numéros de la table sous lesquels se trouvent leurs combinaisons.

POIDS ATOMISTIQUES DES CORPS SIMPLES.

CORPS SIMPLES	SYMBOLES.	OXIGÈNE O = 100.	CORPS SIMPLES.	SYMBOLES.	OXIGÈNE O = 100.
Aluminium VIII.	Al	171,167	Manganèse XIV.	Mn	345,900
	Al'	342,334		Mn'	691,800
Antimoine XXXIV	Sb	806,452	Mercure XXV.	Hg	1265,822
	Sb'	1612,904		Hg'	2531,644
Argent XXIV.	Ag	1351,607	Molybdène XXXVI.	Mo	598,525
	Ag'	2703,214		Mo'	1197,050
Arsenic XXXVIII	As	470,042	Nickel XVIII.	Ni	369 675
	As'	940,084		Ni'	739,350
Azote LII	N	88,518	Or XXXI.	Au	1243,013
	N'	177,036		Au'	2486,026
Baryum IV	Ba	856,880	Osmium XXIX	Os	1244,210
	Ba'	1713,760		Os'	2488,420
Bismuth XXI	Bi	886 918	Palladium XXVII.	Pd	665,840
	Bi'	1773,836		Pd'	1331,680
Bore XLVII	B	135 983	Phosphore XLII.	P	196,155
	B'	271.966		P'	392,310
Brome L.	Br	489,150	Platine XXX.	Pt	1233,260
	Br'	978,300		Pt'	2466,520
Cadmium XIX	Cd	696,767	Plomb XX.	Pb	1294,498
	Cd'	1393,534		Pb'	2588,996
Calcium VI	Ca	256,019	Potassium I.	K	489,916
	Ca'	512,038		K'	979,832
Carbone XLVI	C	76,437	Rhodium XXVI	R	651,400
	C'	152,875		R'	1302,800
Cérium XII	Ce	574,718	Sélénium XL.	Se	494,582
	Ce'	1149,436		Se'	989,164
Chlore XLIX	Cl	221,325	Silicium XLIV	Si	277,478
	Cl'	442 650		Si'	554,956
Chrome XXXVII	Cr	351,819	Sodium II.	Na	290,897
	Cr'	703.638		Na'	581,794
Cobalt XVII	Co	368,991	Soufre XLI	S	201,165
	Co'	737 982		S'	402,330
Columbium XLV	Ta	1153,715	Strontium V.	Sr	547,285
	Ta'	2307,430		Sr'	1094,570
Cuivre XXIII	Cu	395,695	Tellure XXXIX	Te	802,121
	Cu'	791,390		Te'	1604,242
Étain XXXII.	Sn	735,294	Thorium X.	Th	744,900
	Sn'	1470,588		Th'	1489,800
Fer XV	Fe	339 213	Titane XXXIII.	Ti	303,660
	Fe'	678,426		Ti'	607 872
Fluor XLVIII	F	116,900	Tungstène XXXV	W	1183,200
	F'	233,800		W'	2366,400
Glucinium IX	Be	331 479	Urane XXII.	U	2711,360
	Be'	662,958		U'	5422 720
Hydrogène LIII	H	6,2398	Vanadium XLIII	V	855,840
	H'	12,4796		V'	1711,680
Iode LI	J	789,145	Yttrium XI	Y	401,840
	J'	1578,290		Y'	803,680
Iridium XXVIII.	Ir	1233,260	Zinc XVI.	Zn	403,226
	Ir'	2466,520		Zn'	806 452
Lithium III	L	81,320	Zirconium XIII	Zr	420,238
	L'	162,640		Zr'	840,476
Magnésium VII	Mg	158,353			
	Mg'	316,706			

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
I. POTASSIUM (Kalium).	**Signe K.**				**Poids de l'atome 489,916.**					
1) Potasse $K O$	Potassium K	0,83048	1,66097	2,49145	3,32194	4,15242	4,98290	5,81339	6,64387	7,47436
2) Potasse $K O$	Oxigène O	0,16952	0,33903	0,50855	0,67806	0,84758	1,01710	1,18661	1,35613	1,52564
3) Sulfate potassique $K O + S O^3$	Potasse $K O$	0,54067	1,08134	1,62201	2,16268	2,70335	3,24402	3,78469	4,32536	4,86603
4) Chlorure potassique $K Cl^2$	Potasse $K O$	0,63257	1,26514	1,89771	2,53028	3,16285	3,79542	4,42799	5,06056	5,69313
5) Chlorure potassique $K Cl^2$	Potassium K	0,52534	1,05068	1,57602	2,10136	2,62670	3,15204	3,67738	4,20272	4,72806
6) Carbonate potassique $K O + C O^2$	Potasse $K O$	0,68092	1,36184	2,04276	2,72368	3,40460	4,08552	4,76644	5,44736	6,12828
7) Nitrate potassique $K O + N^2 O^5$	Potasse $K O$	0,46562	0,93124	1,39686	1,86248	2,32810	2,79372	3,25934	3,72496	4,19058
8) Chlorure platinico-potassique $Pt Cl^4 + K Cl^2$	Potasse $K O$	0,19334	0,38668	0,58002	0,77336	0,96670	1,16004	1,35338	1,54672	1,74006
9) Chlorure platinico-potassique $Pt Cl^4 + K Cl^2$	Chlorure de potassium $K Cl^2$	0,30565	0,61130	0,91695	1,22260	1,52825	1,83390	2,13955	2,44520	2,75085
10) Platine Pt	Potasse $K O$	0,47834	0,95668	1,43502	1,91336	2,39170	2,87004	3,34838	3,82672	4,30506
II. SODIUM (Natrium).	**Signe Na.**				**Poids de l'atome 290,897.**					
1) Soude $Na O$	Sodium Na	0,74418	1,48836	2,23253	2,97671	3,72089	4,46507	5,20925	5,95342	6,69760
2) Soude $Na O$	Oxigène O	0,25582	0,51164	0,76747	1,02329	1,27911	1,53493	1,79075	2,04658	2,30240
3) Sulfate sodique $Na O + S O^3$	Soude $Na O$	0,43819	0,87638	1,31457	1,75276	2,19095	2,62914	3,06733	3,50552	3,94371
4) Carbonate sodique $Na O + C O^2$	Soude $Na O$	0,58576	1,17152	1,75728	2,34304	2,92880	3,51456	4,10032	4,68608	5,27184
5) Chlorure sodique $Na Cl^2$.	Soude $Na O$	0,53289	1,06578	1,59867	2,13156	2,66445	3,19734	3,73023	4,26312	4,79601
6) Chlorure sodique $Na Cl^2$	Sodium Na	0,39656	0,79312	1,18968	1,58624	1,98280	2,37936	2,77592	3,17248	3,56904
III. LITHIUM.	**Signe L.**				**Poids de l'atome 81,320.**					
1) Lithine $L O$	Lithium L	0,44850	0,89700	1,34550	1,79400	2,24250	2,69100	3,13950	3,58800	4,03650
2) Lithine $L O$	Oxigène O	0,55150	1,10300	1,65450	2,20600	2,75750	3,30900	3,86050	4,41200	4,96350
3) Sulfate lithique $L O + S O^3$	Lithine $L O$	0,26568	0,53136	0,79704	1,06272	1,32840	1,59408	1,85976	2,12544	2,39112
4) Carbonate lithique $L O + C O^2$	Lithine $L O$	0,39610	0,79220	1,18830	1,58440	1,98050	2,37660	2,77270	3,16880	3,56490
5) Chlorure lithique $L Cl^2$	Lithine $L O$	0,34605	0,69210	1,03815	1,38420	1,73025	2,07630	2,42235	2,76840	3,11445
6) Chlorure lithique $L Cl^2$	Lithium L	0,15520	0,31040	0,46560	0,62080	0,77600	0,93120	1,08640	1,24160	1,39680
7) Phosphate sodico-lithique $(2 L O + P^2 O^5) + (2 Na O + P^2 O^5)$	Lithine $2 L O$	0,12381	0,24762	0,37143	0,49524	0,61905	0,74286	0,86667	0,99048	1,11429

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
IV. BARYUM.	Signe Ba.	Poids de l'atome 856,880.								
1) Baryte BaO	Baryum Ba	0,89549	1,79099	2,68648	3,58198	4,47747	5,37296	6,26846	7,16395	8,05945
2) Baryte BaO	Oxigène O	0,10451	0,20901	0,31352	0,41802	0,52253	0,62704	0,73154	0,83605	0,94055
3) Sulfate barytique $BaO + SO^3$	Baryte BaO	0,65628	1,31256	1,96884	2,62512	3,28140	3,93768	4,59396	5,25024	5,90652
4) Carbonate barytique $BaO + CO^2$	Baryte BaO	0,77586	1,55172	2,32758	3,10344	3,87930	4,65516	5,43102	6,20688	6,98274
5) Chlorure barytique $BaCl^2$	Baryte BaO	0,73633	1,47266	2,08899	2,94532	3,68165	4,41798	5,15431	5,89064	6,62697
6) Chlorure barytique $BaCl^2$	Baryum Ba	0,65938	1,31876	1,97814	2,63752	3,29690	3,95628	4,61566	5,27504	5,93442
7) Fluosilicure barytique $F^6 Ba^3 + F^{12} Si^2$	Baryte $3 BaO$.	0,18297	0,36594	0,54891	0,73188	0,91485	1,09782	1,28079	1,46376	1,64673
V. STRONTIUM.	Signe Sr.	Poids de l'atome 547,285.								
1) Strontiane SrO	Strontium Sr	0,84551	1,69102	2,53653	3,38204	4,22755	5,07306	5,91857	6,76408	7,60959
2) Strontiane SrO	Oxigène O	0,15449	0,30898	0,46347	0,61796	0,77245	0,92694	1,08143	1,23592	1,39041
3) Sulfate strontianique $SrO + SO^3$	Strontiane SrO	0,56360	1,12720	1,69080	2,25440	2,81800	3,38160	3,94520	4,50880	5,07240
4) Carbonate strontianique $SrO + CO^2$	Strontiane SrO	0,70074	1,40148	2,10222	2,80296	3,50370	4,20444	4,90518	5,60592	6,30666
5) Chlorure strontianique $SrCl^2$	Strontiane SrO	0,65387	1,30774	1,96161	2,61548	3,26935	3,92322	4,57709	5,23096	5,88483
6) Chlorure strontianique $SrCl^2$	Strontium Sr	0,55285	1,10570	1,65855	2,21140	2,76425	3,31710	3,86995	4,42280	4,97565
VI. CALCIUM.	Signe Ca.	Poids de l'atome 256,019.								
1) Chaux CaO	Calcium Ca	0,71911	1,43823	2,15735	2,87646	3,59558	4,31470	5,03381	5,75293	6,47204
2) Chaux CaO	Oxigène O	0,28089	0,56177	0,84265	1,12354	1,40442	1,68530	1,96619	2,34707	2,52796
3) Sulfate calcique $CaO + SO^3$	Chaux CaO	0,41532	0,83064	1,24596	1,66128	2,07660	2,49102	2,90724	3,32256	3,73788
4) Carbonate calcique $CaO + CO^2$	Chaux CaO	0,56292	1,12584	1,68876	2,25168	2,81460	3,37752	3,94044	4,50336	5,06628
VII. MAGNÉSIUM.	Signe Mg.	Poids de l'atome 158,352								
1) Magnésie MgO	Magnesium Mg	0,61293	1,22587	1,83880	2,45173	3,06466	3,67760	4,29053	4,90346	5,51640
2) Magnésie MgO	Oxigène O	0,38707	0,77413	1,16120	1,54827	1,93534	2,32240	2,70947	3,09654	3,48360
3) Sulfate magnésique $MgO + SO^3$	Magnésie MgO	0,34015	0,68030	1,02045	1,36060	1,70075	2,04090	2,38105	2,72120	3,06135
4) Phosphate magnésique $2 MgO + P^2 O^5$	Magnésie $2 MgO$	0,36671	0,73342	1,10013	1,46684	1,83355	2,20026	2,56697	2,93368	3,30039

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
VII. MAGNESIUM.	Signe Mg.			Poids de l'atome 158,353.						
5) Phosphate magnésique $2MgO + P^2O^5$	Carbonate magnésique	0,75910	1,51820	2,27730	3,03640	3,79550	4,55460	5,31370	6,07280	6,83190
VIII. ALUMINIUM.	Signe Al.			Poids de l'atome 171,167.						
1) Alumine Al^2O^3	Aluminium Al^2	0,53295	1,06591	1,59886	2,13181	2,66476	3,19772	3,73067	4,26362	4,79658
2) Alumine Al^2O^3	Oxigène O^3	0,46705	0,93409	1,40114	1,86819	2,33524	2,80228	3,26933	3,73638	4,20342
IX. GLUCIUM (beryllium.)	Signe Be.			Poids de l'atome 331,479.						
1) Glucine Be^2O^3	Beryllium Be^2	0,68846	1,37692	2,06538	2,75384	3,44230	4,13076	4,81922	5,50768	6,19614
2) Glucine Be^2O^3	Oxigène O^3	0,31154	0,62308	0,93462	1,24616	1,55770	1,86924	2,18078	2,49232	2,80386
X. THORIUM.	Signe Th.			Poids de l'atome 744,900						
1) Thorine Th O	Thorium Th	0,88164	1,76329	2,64493	3,52657	4,40821	5,28986	6,17150	7,05314	7,93479
2) Thorine Th O	Oxigène O	0,11836	0,23671	0,35507	0,47343	0,59179	0,71014	0,82850	0,94686	1,06521
XI. YTTRIUM.	Signe Y.			Poids de l'atome 401,840						
1) Yttria Y O	Yttrium Y	0,80073	1,60147	2,40220	3,20293	4,00366	4,80440	5,60513	6,40586	7,20660
2) Yttria Y O	Oxigène O	0,19927	0,39853	0,59780	0,79707	0,99634	1,19560	1,39487	1,59414	1,79340
XII. CERIUM.	Signe Ce.			Poids de l'atome 574,718.						
1) Oxide céreux Ce O	Cerium Ce	0,85179	1,70358	2,55537	3,40716	4,25895	5,11074	5,96253	6,81432	7,66611
2) Oxide céreux Ce O	Oxigène O	0,14821	0,29642	0,44463	0,59284	0,74105	0,88926	1,03747	1,18568	1,33389
3) Oxide cérique Ce^2O^3	Cerium Ce^2	0,79302	1,58605	2,37907	3,17209	3,96511	4,75814	5,55116	6,34418	7,13721
4) Oxide cérique Ce^2O^3	Oxigène O^3	0,20698	0,41395	0,62093	0,82791	1,03489	1,24186	1,44884	1,65582	1,86279
XIII. ZIRCONIUM.	Signe Zr.			Poids de l'atome 420,238.						
1) Zircone Zr^2O^3	Zirconium Zr^2	0,73695	1,47390	2,21086	2,94781	3,68476	4,42171	5,15866	5,89560	6,63255
2) Zircone Zr^2O^3	Oxigène O^3	0,26305	0,52610	0,78914	1,05219	1,31524	1,57829	1,84135	2,10440	2,36745

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.	3.	4.	5	6.	7	8.	9.
XIV. MANGANÈSE.	**Signe Mn.**				**Poids de l'atome 345,900.**					
1) Oxide manganeux $Mn O$	Manganèse Mn	0,77573	1,55147	2,32720	3,10294	3,87867	4,65440	5,43014	6,20587	6,98161
2) Oxide manganeux $Mn O$	Oxigène O	0,22427	0,44853	0,67280	0,89706	1,12133	1,34560	1,56986	1,79413	2,01839
3) Oxide manganique $Mn^2 O^3$	Manganèse Mn^2	0,69752	1,39504	2,09256	2,79008	3,48760	4,18512	4,88264	5,58016	6,27768
4) Oxide manganique $Mn^2 O^3$	Oxigène O^3	0,30248	0,60496	0,90744	1,20992	1,51240	1,81488	2,11736	2,41984	2,72233
5) Suroxide de manganèse $Mn O^2$	Manganèse Mn	0,53553	1,07106	1,60660	2,14213	2,67766	3,21310	3,74872	4,28426	4,81979
6) Suroxide de manganèse $Mn O^2$	Oxigène O^2	0,46447	0,92894	1,39340	1,85787	2,32234	2,78681	3,25128	3,71574	4,18021
7) Oxide mangano-manganique $Mn O + Mn^2 O^3$	Oxide manganeux $3 Mn O$	0,93044	1,86088	2,79132	3,72176	4,65220	5,58264	6,51308	7,44352	8,37396
8) Oxide mangano-manganique $Mn O + Mn^2 O^3$	Oxide manganeux 1 ½ $Mn^2 O^3$	1,03478	2,06956	3,10434	4,13912	5,17390	6,20868	7,24346	8,27824	9,31302
9) Oxide mangano-manganique $Mn O + Mn^2 O^3$	Suroxide de manganèse $3 Mn O^2$	1,13911	2,27822	3,41733	4,55644	5,69555	6,83466	7,97377	9,11288	10,25199
10) Sulfate manganeux $Mn O + S O^3$	Oxide manganeux $Mn O$	0,47082	0,94164	1,41246	1,88328	2,35410	2,82492	3,29574	3,76656	4,23738
XV. FER.	**Signe Fe.**				**Poids de l'atome 339,213.**					
1) Oxide ferreux $Fe O$	Fer Fe	0,77282	1,54464	2,31696	3,08928	3,86160	4,63392	5,40624	6,17856	6,95088
2) Oxide ferreux $Fe O$	Oxigène O	0,22768	0,45536	0,68304	0,91072	1,13840	1,36608	1,59376	1,82144	2,04912
3) Oxide ferrique $Fe^2 O^3$	Fer Fe^2	0,69338	1,38677	2,08015	2,77354	3,46692	4,16031	4,85369	5,54708	6,24046
4) Oxide ferrique $Fe^2 O^3$	Oxigène O^3	0,30662	0,61323	0,91985	1,22646	1,53308	1,83969	2,14631	2,45292	2,75954
5) Oxide ferrique $Fe^2 O^3$	Oxide ferreux $Fe^2 O^2$	0,89780	1,79560	2,69340	3,59120	4,48900	5,38680	6,28460	7,18240	8,08020
6) Fer Fe^2	Oxide ferriq $Fe^2 O^3$	1,44220	2,88440	4,32660	5,76880	7,21100	8,65320	10,09540	11,53760	12,97980
7) Fer Fe	Oxide ferreux $Fe O$	1,29480	2,58960	3,88440	5,17920	6,47400	7,76880	9,06360	10,35840	11,65320
8) Fer Fe	Oxigène O	0,29480	0,58960	0,88440	1,17920	1,47400	1,76880	2,06360	2,35840	2,65320
9) Fer Fe^2	Oxigène O^3	0,44220	0,88440	1,32660	1,76880	2,21100	2,65320	3,09540	3,53760	3,97980
10) Oxigène O	Oxide ferreux $2 Fe O$	8,78426	17,56852	26,35278	35,13704	43,92130	52,70556	61,48982	70,27408	79,05834
11) Oxigène O	Oxide ferreux $Fe O$	4,39213	8,78426	13,17630	17,56852	21,96065	26,35278	30,74491	35,13704	39,52917
12) Oxigène O^3	Oxide ferriq. $Fe^2 O^3$	3,26142	6,52284	9,78426	13,04568	16,30710	19,56852	22,82994	26,09136	29,35278
13) Soufre S	Oxide ferriq $Fe^2 O^3$	4,86380	9,72760	14,59140	19,45520	24,31900	29,18280	34,04660	38,91040	43,77420
14) Chlore Cl^2	Oxide ferriq. $Fe^2 O^3$	2,21038	4,42076	6,63114	8,84152	11,05190	13,26228	15,47266	17,68304	19,89342
15) Or Au^2	Oxide ferreux $6 Fe O$	1,06004	2,12008	3,18012	4,24016	5,30020	6,36024	7,42028	8,48032	9,54036

Remarques.

La sixième et la septième séries de cette table indiquent combien d'oxide ferreux et combien d'oxide ferrique correspondent à une quantité trouvée de fer métallique. Ces calculs se présentent lorsque, dans une combinaison d'oxide ferrique et d'oxide ferreux, on veut déterminer les quantités de ces deux oxides, en réduisant la combinaison par le moyen du gaz hydrogène, et qu'on pèse la quantité de l'eau qui s'est produite, ainsi que celle du fer qui a été réduit (p. 260). L'opération peut être faite de plusieurs manières.

Que, par exemple, dans une expérience, on ait obtenu d'une combinaison d'oxide ferrique et d'oxide ferreux, pesant 3,449 grammes, 2,506 grammes de fer réduit, et 1,061 gramme d'eau. On verra par la première série de la cinquante-deuxième table, que cette dernière contient 0,943 gramme d'oxigène, quantité qui existait dans les deux oxides du fer, avant l'expérience. La neuvième série de la quinzième table apprend que 2,506 grammes de fer métallique ont besoin de 1,108 gramme d'oxigène pour se convertir en oxide ferrique. Si, de cette quantité, on extrait celle d'oxigène existant dans l'eau qui a été obtenue (0,943 gramme), on obtient 0,165 gramme. L'oxide ferreux contenu dans la combinaison, aurait absorbé cette dernière quantité d'oxigène pour se convertir en oxide ferrique. Mais maintenant on voit, par la dixième série de la quinzième table, qu'une quantité de 0,165 gramme d'oxigène correspond à une quantité de 1,450 gramme d'oxide ferreux, c'est-à-dire qu'elle est nécessaire pour transformer cette quantité d'oxide ferreux en oxide ferrique, tandis que la onzième série indique l'oxigène qui se trouve contenu dans l'oxide ferreux. Si l'on déduit cette quantité de 1,450 gramme d'oxide ferreux, de 3,449 grammes, on obtient 1,999 gramme d'oxide ferrique.

On peut aussi arriver au même résultat lorsque la quantité de la combinaison d'oxide ferrique et d'oxide ferreux n'a point été déterminée par la pesée, et qu'on sait seulement que, par la réduction au moyen du gaz hydrogène, elle a donné 2,506 grammes de fer et 1,061 gramme d'eau. On calcule alors, comme précédemment, la quantité de l'oxide ferreux à 1,450 gramme : quant à celle de l'oxide ferrique, elle se trouve en calculant d'abord l'oxigène que l'oxide ferreux contient, soit en l'évaluant à 0,330 gramme d'après la seconde série de cette quinzième table, soit en doublant 0,165 gramme d'oxigène qu'on sait, par l'exemple précédent, être nécessaire pour convertir 1,450 gramme d'oxide ferreux en oxide ferrique. On déduit cette quantité d'oxigène de 0,943 gramme, c'est-à-dire de la quantité d'oxigène que contient l'eau qu'on a obtenue. Le 0,613 gramme d'oxigène restant que contient l'oxide ferrique, correspond, d'après la douzième série de la quinzième table, à 1,999 gramme d'oxide ferrique.

Si, par le moyen de l'acide nitrique, on a oxidé une quantité pesée d'une combinaison d'oxide ferreux et d'oxide ferrique, et qu'on ait précipité l'oxide ferrique par l'ammoniaque (p. 259), l'augmentation de poids, qui consiste en oxigène, peut servir à calculer la quantité de l'oxide ferreux, d'après la dixième série de la table. Si la quantité de la combinaison s'élevait à 3,499 grammes, et si l'oxide ferrique obtenu pesait 3,614 grammes, l'excès de 0,165 gramme d'oxigène indique, d'après la dixième série, 1,450 gramme d'oxide ferreux, qui, dans la combinaison, était uni à 1,999 gramme d'oxide ferrique.

La treizième série de la quinzième table fait voir, lorsque, dans une combinaison d'oxide ferrique avec de l'oxide ferreux, on veut déterminer le premier au moyen du gaz sulfide hydrique (p. 261), à quelle quantité d'oxide ferrique correspond le soufre qu'on a obtenu.

La quatorzième série de la table indique, lorsque, dans une combinaison d'oxide ferrique avec de l'oxide ferreux, on veut déterminer le premier au moyen de la poudre d'argent (p. 262), quelle quantité d'oxide ferrique correspond à celle de chlore que l'argent a absorbée.

Par la quinzième série de la table, on trouve la quantité de l'oxide ferreux d'après la quantité obtenue d'or, lorsqu'on veut déterminer, par le moyen d'une dissolution de chlorure sodico-aurique, combien il y a d'oxide ferreux dans une combinaison de cet oxide et d'oxide ferrique (p. 262).

En comparant les nombres des dixième, treizième, quatorzième et quinzième séries de la quinzième table, on voit que, toutes les fois qu'on cherche à déterminer l'oxide ferreux et l'oxide ferrique, dans une combinaison de ces deux oxides, par la méthode qui consiste à convertir l'oxide ferreux en oxide ferrique (dixième série), une très-petite erreur dans l'expérience doit en produire une grande dans le résultat. L'erreur est moins considérable lorsqu'on détermine l'oxide ferrique par le moyen du gaz sulfide hydrique, elle l'est moins encore quand on se sert de la poudre d'argent pour parvenir à cette détermination, et elle ne l'est jamais moins que quand on a recours au chlorure sodico-aurique pour déterminer l'oxide ferreux.

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
XVI. zinc.	Signe Zn.	Poids de l'atome 403,226.								
1) Oxide zincique ZnO	Zinc Zn	0,80128	1,60256	2,40385	3,20513	4,00641	4,80769	5,60897	6,41026	7,21154
2) Oxide zincique ZnO	Oxigène O	0,19872	0,39744	0,59615	0,79487	0,99359	1,19231	1,39103	1,58974	1,78846
3) Sulfate zincique $ZnO + SO^3$	Oxide zincique ZnO	0,50103	1,00206	1,50309	2,00412	2,50515	3,00618	3,50721	4,00824	4,50927
XVII. cobalt.	Signe Co.	Poids de l'atome 368,991.								
1) Oxide cobaltique CoO	Cobalt Co	0,78678	1,57355	2,36033	3,14710	3,93388	4,72066	5,50743	6,29421	7,08098

TROUVÉ	CHERCHÉ	1	2	3	4	5	6	7	8	9

XVII. COBALT. Signe Co. Poids de l'atome 368,991.

2) Oxide cobaltique Co O	Oxigène O	0 21322	0 42645	0.63967	0.85290	1,06612	1,27934	1,49257	1,70579	1,91902
3) Suroxide de cobalt $Co^2 O^3$	Cobalt Co^2	0,71098	1,42196	2,13293	2 84391	3,55489	4,26587	4,97685	5 68782	6,39880
4) Suroxide de cobalt $Co^2 O^3$	Oxigène O^3	0,28902	0,57804	0,86707	1 15609	1,44511	1,73413	2,02315	2,31218	2,60120
5) Cobalt Co	Oxide cobaltiq. Co O	1,27101	2,54202	3,81303	5 08404	6,35505	7,62606	8,89707	10,16808	11,43[illegible]9

XVIII. NICKEL. Signe Ni. Poids de l'atome 369,675.

1) Oxide niccolique Ni O	Nickel Ni	0,78709	1,57417	2,36126	3,14835	3,93543	4,72252	5,50961	6,29670	7,08378
2) Oxide niccolique Ni O	Oxigène O	0,21291	0,42583	0,63874	0,85165	1 06457	1 27748	1,49039	1 70330	1,91622

XIX. CADMIUM. Signe Cd. Poids de l'atome 696,767

1) Oxide cadmique Cd O	Cadmium Cd	0.87449	1,74899	2,62348	3,49797	4,37246	5,24696	6,12145	6,99594	7,87044
2) Oxide cadmique Cd O	Oxigène O	0,12551	0,25101	0,37652	0,50203	0.62754	0,75304	0,87855	1,00406	1,12956
3) Sulfure de cadmium Cd S	Oxide cadmique Cd O	0,88734	1,77468	2,66202	3,54936	4,43670	5,32404	6,21138	7,09872	7,98606

XX. PLOMB. Signe Pb. Poids de l'atome 1294,498

1) Oxide plombique Pb O	Plomb Pb	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.71316	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
2) Oxide plombique Pb O	Oxigène O	0,07171	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
3) Suroxide plombeux $Pb^2 O^3$	Plomb Pb^2	[illegible]	1,79232	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6,273[illegible]	[illegible]	[illegible]
4) Suroxide plombeux $Pb^2 O^3$	Oxigène O	[illegible] 10384	0,20768	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
5) Suroxide plombique $Pb O^2$	Plomb Pb	0,86618	1,73235	2,59853	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6 06323	[illegible]	[illegible]
6) Suroxide plombique $Pb O^2$	Oxigène O^2	0 13382	0 26765	0 40147	0,53530	[illegible]	[illegible]	0,93677	[illegible]	1 20442
7) Chlorure plombique $Pb Cl^2$	Plomb Pb	0,74519	1 49038	2 23557	2,98076	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6 70671
8) Chlorure plombique $Pb Cl^2$	Oxide plombique Pb O	0 80275	1,60550	[illegible]	3,21100	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7 22475
9) Sulfate plombique $Pb O + S O^3$	Plomb Pb	0,68287	1 36574	[illegible]	2.73148	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5,46296	[illegible]
10) Sulfate plombique $PbO + SO^3$	Oxide plombique Pb O	0,73563	1,47126	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6,62067
11) Sulfure de plomb Pb S	Plomb Pb	[illegible]	1 73100	2 59650	3 46200	4 32750	5 19300	[illegible]	[illegible]	7,78950
12) Sulfure de plomb Pb S	Oxide plombique Pb O	0,93236	1,86472	2,79708	3 72944	4,66180	5 59416	6,52652	[illegible]	8,39124

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
XXI BISMUTH.	**Signe Bi.**				**Poids de l'atome 886,918.**					
1) Oxide bismuthique $Bi O$	Bismuth Bi	0.89867	1,79735	2,69603	3,59470	4,49337	5,39204	6,29072	7,18939	8,08807
2) Oxide bismuthique $Bi O$	Oxigène O	0,10133	0,20265	0,30398	0,40530	0,50663	0,60796	0,70928	0,81061	0,91193
XXII. URANE.	**Signe U**				**Poids de l'atome 2711,360.**					
1) Oxide uraneux $U O$	Urane U	0,96443	1,92886	2,89329	3,85772	4,82215	5,78658	6,75101	7,71544	8,67987
2) Oxide uraneux $U O$	Oxigène O	0,03557	0,07114	0,10671	0,14228	0,17785	0,21342	0,24899	0,28456	0,32013
3) Oxide uranique $U^2 O^3$	Urane U^2	0,94758	1,89515	2,84273	3,79031	4,73789	5,68546	6,63304	7,58062	8,52819
4) Oxide uranique $U^2 O^3$	Oxigène O^3	0,05242	0,10485	0,15727	0,20969	0,26212	0,31454	0,36696	0,41938	0,47181
5) Oxide uraneux $U O$	Oxide uranique $1/2\ U^2 O^3$	1,01778	2,03556	3,05334	4,07112	5,08890	6,10668	7,12446	8,14224	9,16002
XXIII CUIVRE.	**Signe Cu.**				**Poids de l'atome 395,695.**					
1) Oxide cuivreux $Cu^2 O$	Cuivre Cu^2	0,88782	1,77563	2,66345	3,55126	4 43908	5,32690	6,21471	7,10253	7,99034
2) Oxide cuivreux $Cu^2 O$	Oxigène O	0,11218	0,22437	0,33655	0,44874	0,56092	0,67310	0,78529	0,89747	1,00966
3) Oxide cuivrique $Cu O$	Cuivre Cu	0,79826	1,59653	2,39479	3,19305	3,99131	4,78958	5,58784	6,38610	7,18437
4) Oxide cuivrique $Cu O$	Oxigène O	0,20174	0,40347	0,60521	0,80695	1,00869	1 21042	1,41216	1,61390	1,81563
5) Oxide cuivrique $Cu O$	Oxide cuivreux $1/2\ Cu^2 O$	0,89913	1,79826	2,69739	3.59652	4,49565	5,39478	6,29391	7,19304	8,09217
6) Sulfure cuivreux $Cu^2 S$	Cuivre Cu^2	0.79733	1 59466	2,39199	3,18932	3,98665	4 78398	5 58131	6,37864	7,17597
7) Sulfure cuivrique $Cu S$	Cuivre Cu	0,66296	1,32592	1,98888	2,65184	3,31480	3,97776	4,64072	5,30368	5,96664
XXIV. ARGENT.	**Signe Ag.**				**Poids de l'atome 1351,607.**					
1) Oxide argentique $Ag O$	Argent Ag	0,93111	1,86222	2,79333	3,72444	4,65555	5,58667	6,51778	7,44889	8,38000
2) Oxide argentique $Ag O$	Oxigène O	0,06889	0,13778	0,20667	0,27556	0,34445	0,41333	0,48222	0,55111	0,62000
3) Chlorure argentique $Ag Cl^2$	Oxide argentique $Ag O$	0,80903	1,61806	2,42709	3.23612	4,04515	4,85418	5,66321	6,47224	7,28127
4) Chlorure argentique $Ag Cl^2$	Argent Ag	0,75330	1,50660	2,25990	3,01320	3,76650	4,51980	5,27310	6,02640	6,77970
5) Sulfure d'argent $Ag S$	Argent Ag	0,87045	1,74090	2,61135	3.48180	4,35225	5,22270	6,09315	6,96360	7,83405
6) Sulfure d'argent $Ag S$	Oxide argentique $Ag O$	0,93485	1.86970	2,80455	3,73940	4,67425	5,60910	6,54395	7,47880	8,41365

XXV. MERCURE. Signe Hg Poids de l'atome 1265,822.

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1) Oxide mercureux Hg^2O	Mercure Hg^2	0,96200	1,92400	2,88600	3,84800	4,81000	5,77201	6,73401	7,69601	8,65801
2) Oxide mercureux Hg^2O	Oxigène O	0,03800	0 07600	0,11400	0,15200	0,19000	0,22799	0,26599	0,30399	0,34199
3) Oxide mercurique Hg O	Mercure Hg	0,92678	1,85357	2,78035	3,70714	4,63392	5,56070	6,48749	7,41427	8,34106
4) Oxide mercurique Hg O	Oxigène O	0,07322	0,14643	0,21965	0,29286	0,36608	0,43930	0,51251	0.58573	0,65894
5) Chlorure mercureux Hg Cl	Mercure Hg	0,85117	1,70234	2,55351	3,40468	4,25585	5,10702	5,95819	6,80936	7,66053
6) Chlorure mercureux Hg Cl	Oxide mercureux 1/2 Hg^2O	0,88480	1,76960	2,65440	3,53920	4,42400	5,30880	6,19360	7,07840	7,96320
7) Chlorure mercureux Hg Cl	Oxide mercurique Hg O	0,91842	1,83684	2,75526	3,67368	4,59210	5.51052	6,42894	7,34736	8,26578
8) Chlorure mercurique $HgCl^2$	Mercure Hg	0,74091	1,48182	2,22273	2,96364	3,70455	4,44546	5,18637	5,92728	6,66819
9) Chlorure mercurique $HgCl^2$	Oxide mercurique Hg O	0,79944	1,59888	2,39832	3,19776	3,99720	4,79664	5,59608	6,39552	7,19496
10) Sulfure de mercure Hg S	Mercure Hg	0,86287	1,72574	2,58861	3,45148	4,31435	5,17722	6,04009	6,90296	7,76583
11) Sulfure de mercure Hg S	Oxide mercurique Hg O	0,93104	1,86208	2,79312	3,72416	4,65520	5,58624	6,51728	6,44832	8,37936
12) Sulfure de mercure Hg S	Chlorure mercurique $HgCl^2$	1,16461	2,32922	3,49383	4,65844	5,82305	6,98766	8,15227	9,31688	10,48149
13) Mercure Hg	Oxide mercureux 1/2 Hg^2O	1,03950	2,07900	3,11850	4,15800	5,19750	6,23700	7,27650	8,31600	9,35550
14) Mercure Hg	Oxide mercurique Hg O	1,07900	2,15800	3,23700	4,31600	5,39500	6,47400	7,55300	8,63200	9,71100
15) Mercure Hg	Chlorure mercureux Hg Cl	1,17485	2,34970	3,52455	4,69940	5,87425	7,04910	8,22395	9,39880	10,57365
16) Mercure Hg	Chlorure mercurique $HgCl^2$	1,34969	2,69938	4,04907	5,39876	6,74845	8,09814	0,44783	10,79752	12,14721

XXVI. RHODIUM. Signe R Poids de l'atome 651,400

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1) Oxide rhodeux R O	Rhodium R	0,86691	1,73383	2,60074	3,46766	4,33457	5,20149	6,06840	6,93532	7,80223
2) Oxide rhodeux R O	Oxigène O	0,13309	0,26617	0,39926	0,53234	0,66543	0,79851	0,93160	1,06468	1,19777
3) Oxide rhodique R^2O^3	Rhodium R^2	0,81283	1,62565	2,43848	3,25131	4,06413	4,87696	5,68979	6,50262	7,31544
4) Oxide rhodique R^2O^3	Oxigène O^3	0,18717	0,37435	0,56152	0,74869	0,93587	1,12304	1,31021	1,49738	1 68456
5) Rhodium R	Oxide rhodique 1/2 R^2O^3	1,23022	2,46044	3,69066	4,92088	6,15110	7,38132	8 61154	9,84176	11,07198
6) Rhodium R	Chlorure rhodique RCl^3	2,01930	4,03860	6,05790	8,07720	10,09650	12,11580	14,13510	16,15440	18 17370

XXVII. PALLADIUM. Signe Pd. Poids de l'atome 665,840.

TROUVÉ	CHERCHÉ.	1.	2.	3.	4.	5	6.	7	8	9.
1) Oxide palladeux Pd O	Palladium Pd	0,86942	1,73885	2,60827	3,47770	4,34712	5,21654	6,08597	6,95539	7,82482
2) Oxide palladeux Pd O	Oxigène O	0,13058	0,26115	0,39173	0,52230	0,65288	0,78346	0,91403	1,04461	1,17518
3) Oxide palladique Pd O²	Palladium Pd	0,76901	1,53802	2,30703	3,07604	3,84505	4,61406	5,38307	6,15208	6,92109
4) Oxide palladique Pd O²	Oxigène O²	0,23099	0,46198	0,69297	0,92396	1,15495	1,38594	1,61693	1,84792	2,07891
5) Chlorure palladoso-potassique K Cl² + Pd Cl²	Palladium Pd	0,32622	0,65244	0,97866	1,30488	1,63110	1,95732	2,28354	2,60976	2,93598
6) Palladium Pd	Chlorure palladeux Pd Cl²	1,66480	3,32960	4,99440	6,65920	8,32400	9,98880	11,65360	13,31840	14,98320

XXVIII. IRIDIUM. Signe Ir. Poids de l'atome 1233,260.

TROUVÉ	CHERCHÉ.	1.	2.	3.	4.	5	6.	7	8	9.
1) Oxide irideux Ir O	Iridium Ir	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3,69998	[illegible]	5,54998	[illegible]	7,39997	8,32496
2) Oxide irideux Ir O	Oxigène O	0,07500	0,15001	0,22501	0,30002	0,37502	0,45002	[illegible]	0,60003	0,67504
3) Oxide sesquiiridieux Ir² O³	Iridium Ir²	0,89156	1,78312	2,67468	3,56624	4,45780	5,34936	6,24092	7,13248	8,02404
4) Oxide sesquiiridieux Ir² O³	Oxigène O³	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,65064	0,75908	0,86752	[illegible]
5) Oxide iridique Ir O²	Iridium Ir	0,86046	1,72092	2,58137	3,44183	4,30229	5,16275	6,02321	[illegible]	7,74413
6) Oxide iridique Ir O²	Oxigène O²	0,13954	0,27908	0,41863	0,55817	0,69771	0,83725	[illegible]	1,11634	[illegible]
7) Oxide sesquiiridique Ir² O³	Iridium Ir	0,80434	1,60868	2,41301	3,21735	4,02169	4,82603	[illegible]	[illegible]	[illegible]
8) Oxide sesquiiridique Ir² O³	Oxigène O³	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1,17397	1,36963	1,56530	1,76096
9) Chlorure iridoso-potassique Ir Cl² + K Cl²	Iridium Ir	0,40420	0,80840	1,21260	[illegible]	2,02100	[illegible]	[illegible]	3,23360	3,63780
10) Chlorure iridoso-ammonique Ir Cl² + N² H⁸ Cl² H²	Iridium Ir	0,44232	[illegible]	1,32696	1,76928	2,21160	2,65392	3,09624	3,53856	3,98088
11) Iridium Ir	Chlorure iridique Ir Cl²	[illegible]	3,43570	5,15355	6,87140	8,58925	10,30710	[illegible]	13,74280	[illegible]

XXIX. OSMIUM. Signe Os. Poids de l'atome 124[illegible] 210.

TROUVÉ	CHERCHÉ.	1.	2.	3.	4.	5	6.	7	8	9.
1) Oxide osmeux Os O	Osmium Os	0,92561	1,85121	2,77682	3,70243	4,62803	5,55364	6,47925	7,40486	8,33046
2) Oxide osmeux Os O	Oxigène O	0,07439	0,14879	0,22318	0,29757	0,37197	0,44636	0,52075	0,59514	[illegible]
3) Oxide sesquiosmieux Os² O³	Osmium Os²	0,89241	1,78482	2,67724	3,56965	4,46206	5,35447	6,24688	7,13930	8,03171
4) Oxide sesquiosmieux Os² O³	Oxigène O³	0,10759	0,21518	0,32276	0,43035	0,53794	0,64553	0,75312	0,86070	0,96829
5) Oxide osmique Os O²	Osmium Os	0,86152	1,72303	2,58455	3,44606	4,30758	5,16910	6,03061	6,89213	7,75364
6) Oxide osmique O⁵ O²	Oxigène O²	0,13848	0,27697	0,41545	0,55394	0,69242	0,83090	0,96939	1,10787	1,24636

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1	2.	3.	4	5	6.	7.	8.	9.
XXIX. Osmium.	**Signe Os.**				**Poids de l'atôme 1244,210.**					
7) Acide osmique $Os\,O^4$	Osmium Os	0,75672	1,51344	2,27017	3,02689	3,78361	4,54033	5,29705	6,05378	6,81050
8) Acide osmique $Os\,O^4$	Oxigène O^4	0,24328	0,48656	0,72983	0,97311	1,21639	1,45967	1,70295	1 94622	2,18950
9) Osmium Os	Oxide osmique $Os\,O^4$	1,32149	2,64298	3,96447	5,28596	6,60745	7,92894	9,25043	10,57192	11,89341
XXX. Platine.	**Signe Pt.**				**Poids de l'atome 1233,260.**					
1 Oxide platineux $Pt\,O$	Platine Pt	0,92500	1,84999	2,77499	3,69998	4,62498	5,54998	6,47497	7,39997	8,32496
2, Oxide platineux $Pt\,O$	Oxigène O	0,07500	0,15001	0 22501	0 30002	0,37502	0,45002	0.52503	0,60003	0,67504
3) Oxide platinique $Pt\,O^2$	Platine Pt	0 86046	1,72092	2 58137	3 44183	4,30229	5,16275	6,02321	6,88366	7,74412
4, Oxide platinique $Pt\,O^2$	Oxigène O^2	0,13954	0,27908	0,41863	0,55817	0,69771	0,83725	0,97679	1,11634	1,25588
5 Chlorure platinico potassique $Pt\,Cl^2 + K\,Cl^2$	Platine Pt	0,40420	0,80840	1,21260	1.61680	2,02100	2,42520	2,82940	3,23360	3.63780
6) Chlorure platinico-ammonique $Pt\,Cl^4 + N^2\,H^4\,Cl^2\,H^2$	Platine Pt	0,44232	0,88464	1,32696	1 76928	2,21160	3,63392	3,09624	3,53856	3,98088
7) Platine Pt	Chlorure platinique $Pt\,Cl^4$	1,71785	3,43570	5,15355	6,87140	8.58925	10,30710	12,02495	13,74280	15,46065
XXXI. Or.	**Signe Au.**				**Poids de l'atome 1243,013.**					
1) Oxide aureux $Au^2\,O$	Or Au^2	0,96133	1,92266	2,88399	3,84532	4,80665	5,76799	6,72932	7,69065	8,65198
2 Oxide aureux $Au^2\,O$	Oxigène O	0,03867	0,07734	0,11601	0,15468	0,19335	0,23201	0,27068	0,30935	0,34802
3) Oxide aurique $Au^2\,O^3$	Or Au^2	0,89232	1,78464	2,67696	3.56928	4,46160	5,35392	6,24624	7,13856	8,03088
4) Oxide aurique $Au^2\,O^3$	Oxigène O^3	0,10768	0,21536	0,32304	0,43072	0.53840	0,64608	0,75376	0,86144	0,96912
5) Or Au^2	Oxide aurique $Au^2\,O^3$	1,12067	2,24134	3,36201	4,48268	5,60335	6,72402	7,84469	8,96536	10,08603
6) Or Au^2	Chlorure aurique $Au^2\,Cl^6$	1,53417	3,06834	4,60251	6,13668	7,67085	9,20502	10,73919	12,27336	13,80753
XXXII. Étain.	**Signe Sn.**				**Poids de l'atome 735,294.**					
1) Oxide stanneux $Sn\,O$	Etain Sn	0,88028	1,76056	2,64085	3.52113	4,40141	5,28169	6,16197	7,04226	7,92254
2) Oxide stanneux $Sn\,O$	Oxigène O	0,11972	0,23944	0,35915	0,47887	0,59859	0,71831	0,83803	0,95774	1,07746
3) Oxide stannique $Sn\,O^2$	Etain Sn	0,78616	1,57233	2,35849	3,14466	3,93082	4,71698	5,50315	6,28931	7,07547
4) Oxide stannique $Sn\,O^2$	Oxigène O^2	0,21384	0,42767	0,64151	0,85534	1,06918	1,28302	1,49685	1,71069	1,92453

XXXII. ÉTAIN. Signe Sn. Poids de l'atome 735,294.

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.	3.	4	5	6.	7.	8.	9.
5) Oxide stannique $Sn\,O^2$	Oxide stanneux $Sn\,O$	0,89308	1,78616	2,67924	3,57232	4,46540	5,35848	6,25156	7,14464	8,03772
6) Sulfure d'étain $Sn\,S^2$	Étain Sn	0,64634	1,29268	1,93902	2,58536	3,23170	3,87804	4,52438	5,17072	5,81706
7) Sulfure d'étain $Sn\,S^2$	Oxide stanneux $Sn\,O$	0,73425	1,46850	2,20275	2,93700	3,67125	4,40550	5,13975	5,87400	6,60825
8) Sulfure d'étain $Sn\,S^2$	Oxide stannique $Sn\,O^2$	0,82215	1,64430	2,46645	3,28860	4,11075	4,93290	5,75505	6,57720	7,39935
9) Chlorure mercureux $2\,Hg\,Cl$	Oxide stanneux $Sn\,O$	0,28084	0,56168	0,84252	1,12336	1,40420	1,68504	1,96588	2,24672	2,52756
10) Chlorure mercureux $2\,Hg\,Cl$	Chlorure stanneux $Sn\,Cl^2$	0,39604	0,79208	1,18812	1,58416	1,98020	2,37624	2,77228	3,16832	3,56436

Remarques.

Les séries 9 et 10 de cette table ont trait à ce que j'ai dit p. 306 relativement à la détermination de l'oxide stanneux et du chlorure stanneux, quand ces deux corps sont accompagnés d'oxide stannique et de chlorure stannique. On peut, d'après la quantité obtenue de chlorure mercureux, calculer celle de l'oxide stanneux et du chlorure stanneux.

XXXIII. TITANE. Signe Ti. Poids de l'atome 303,686

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.	3.	4	5	6.	7.	8.	9.
1) Acide titanique $Ti\,O^2$	Titane Ti	0,60293	1,20585	1,80878	2,41171	3,01463	3,61758	4,22049	4,82342	5,42634
2) Acide titanique $Ti\,O^2$	Oxigène O^2	0,39707	0,79415	1,19122	1,58829	1,98537	2,38244	2,77951	3,17658	3,57366
3) Sulfure de titane $Ti\,S^2$	Acide titanique $Ti\,O^2$	0,71342	1,42684	2,14026	2,85368	3,56710	4,28052	4,99394	5,70736	6,42078

XXXIV. ANTIMOINE. Signe Sb. Poids de l'atome 806,452.

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.	3.	4	5	6.	7.	8.	9.
1) Oxide antimonique $Sb^2\,O^3$	Antimoine Sb^2	0,84317	1,68634	2,52951	3,37268	4,21585	5,05902	5,90219	6,74536	7,58853
2) Oxide antimonique $Sb^2\,O^3$	Oxigène O^3	0,15683	0,31366	0,47049	0,62732	0,78415	0,94098	1,09781	1,25464	1,41147
3) Acide antimonieux $Sb^2\,O^4$	Antimoine Sb^2	0,80128	1,60257	2,4038[illegible]	3,20513	4,00641	4,80770	5,60898	6,41026	7,21[illegible]
4) Acide antimonieux $Sb^2\,O^4$	Oxigène O^4	0,19872	0,39743	[illegible]	0,79487	0,99359	1,19230	1,39102	1,58974	1,78[illegible]
5) Acide antimonique $Sb^2\,O^5$	Antimoine Sb^2	0,76336	1,52672	2,29008	3,05344	3,81680	4,58016	5,34352	6,10688	6,87024
6) Acide antimonique $Sb^2\,O^5$	Oxigène O^5	0,23664	0,47328	0,70992	0,94656	1,18320	1,41984	1,65648	1,89312	2,12976
7) Sulfure d'antimoine $Sb^2\,S^3$	Antimoine Sb^2	0,72771	1,45542	2,18313	2,91084	3,63855	4,36626	5,09397	5,82168	6,54939
8) Sulfure d'antimoine $Sb^2\,S^3$	Oxide de antimonique $Sb^2\,O^3$	0,86307	1,72614	2,58921	3,45228	4,31535	5,17842	6,04149	6,90456	7,76763
9) Antimoine Sb^2	Oxide antimonique $Sb^2\,O^3$	1,18600	2,37200	3,[illegible]900	4,74400	5,93000	7,11600	8,30200	9,48800	10,67400
10) Antimoine Sb^2	Acide antimonieux $Sb^2\,O^4$	1,24800	2,49600	3,74400	4,99200	6,24000	7,48800	8,73600	9,98400	11,23200

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.	3.	4.	5	6.	7.	8.	9.
XXXIV. ANTIMOINE.	Signe Sb.				Poids de l'atome 806,452.					
11) Antimoine Sb^2	Acide antimonique $Sb^2 O^5$	1,31000	2,62000	3,93000	5,24000	6,55000	7,86000	9,17000	10,48000	11,79000
12) Antimoine Sb^2	Sulfure d'antimoine $Sb^2 S^5$	1,37417	2,74834	4,12251	5,49668	6,87085	8,24502	9,61919	10,99336	12 36753
XXXV. TUNGSTÈNE.	Signe W.				Poids de l'atome 1183,200					
1) Oxide tungstique $W O^2$	Tungstène W	0,85541	1,71082	2,56622	3,42163	4,27704	5,13245	5,98785	6,84326	7,69867
2) Oxide tungstique $W O^2$	Oxigène O^2	0,14459	0,28918	0,43378	0,57837	0,72296	0,86755	1,01214	1,15674	1,30133
3) Acide tungstique $W O^3$	Tungstène W	0,79773	1,59547	2,39320	3,19094	3,98867	4,78641	5,58414	6,38188	7,17961
4) Acide tungstique $W O^3$	Oxigène O^3	0,20227	0,40453	0,60680	0,80906	1,01133	1,21359	1,41586	1,61812	1,82039
XXXVI. MOLYBDÈNE.	Signe Mo.				Poids de l'atome 598,525.					
1) Oxide molybdeux Mo O	Molybdène Mo	0,85684	1,71368	2,57052	3,42736	4,28420	5,14105	5,99789	6,85473	7,71157
2) Oxide molybdeux Mo O	Oxigène O	0,14316	0,28632	0,42948	0,57264	0,71580	0,85895	1,00211	1,14527	1,28843
3) Oxide molybdique $Mo O^2$	Molybdène Mo	0,74954	1,49908	2,24861	2,99815	3,74769	4,49723	5,24677	5,99630	6,74584
4) Oxide molybdique $Mo O^2$	Oxigène O^2	0,25046	0,50092	0,75138	1,00185	1,25231	1,50277	1,75323	2,00370	2,25416
5) Acide molybdique $Mo O^3$	Molybdène Mo	0,66612	1,33224	1,99836	2,66448	3,33059	3,99671	4,66283	5,32895	5,99507
6) Acide molybdique $Mo O^3$	Oxigène O^3	0,33388	0,66776	1,00164	1,33552	1,66941	2,00329	2,33717	2,67105	3,00493
7) Sulfure molybdeux $Mo S^2$	Molybdène Mo	0,59802	1,19604	1,79406	2,39208	2,99010	3,58812	4,18614	4,78416	5,38218
8) Sulfide molybdique $Mo S^3$	Molybdène Mo	0,49793	0,99586	1,49379	1,99172	2,48965	2,98758	3,48551	3,98344	4,48137
9) Molybdène Mo	Acide molybdique $Mo O^3$	1,50123	3,00246	4,50369	6,00492	7,50615	9,00738	10,50861	12,00984	13,51107
XXXVII. CHROME.	Signe Cr.				Poids de l'atome 351,819.					
1) Oxide chromique $Cr^2 O^3$	Chrome Cr^2	0,70109	1,40217	2,10326	2,80435	3,50543	4.20652	4,90761	5,60870	6,30978
2) Oxide chromique $Cr^2 O^3$	Oxigène O^3	0,29891	0,59783	0,89674	1,19565	1,49457	1,79348	2,09239	2,39130	2,69022
3) Acide chromique $Cr O^3$	Chrome Cr	0,53975	1,07950	1,61925	2,15900	2,69874	3,23849	3,77824	4,31799	4,85774
4) Acide chromique $Cr O^3$	Oxigène O^3	0,46025	0,92050	1,38075	1,84100	2,30126	2,76151	3,22176	3,68201	4,14226
5) Oxide chromique $Cr^2 O^3$	Acide chromique $2 Cr O^3$	1,29891	2,59782	3,89673	5,19564	6,49455	7,79346	9,09237	10,39128	11,69019

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
XXXVII. CHROME.	Signe Cr			Poids de l'atome 351,819.						
6) Chromate barytique $BaO + CrO^3$	Acide chromique CrO^3	0,40518	0,81036	1,21554	1,62072	2,02590	2,43108	2,83626	3,24144	3,64662
7) Chromate plombiq. $PbO + CrO^3$	Acide chromique CrO^3	0,31853	0,63706	0,95559	1,27412	1,59265	1,91118	2,22971	2,54824	2,86677
XXXVIII. ARSENIC.	Signe As.			Poids de l'atome 470,042.						
1) Acide arsénieux As^2O^3	Arsenic As^2	0,75808	1,51616	2,27424	3,03232	3,79040	4,54849	5,30657	6,06465	6,82273
2) Acide arsénieux As^2O^3	Oxigène O^3	0,24192	0,48384	0,72576	0,96768	1,20960	1,45151	1,69343	1,93535	2,17727
3) Acide arsénique As^2O^5	Arsenic As^2	0,65280	1,30560	1,95839	2,61119	3,26399	3,91679	4,56959	5,22238	5,87518
4) Acide arsénique As^2O^5	Oxigène O^5	0,34720	0,69440	1,04161	1,38881	1,73601	2,08321	2,43041	2,77762	3,12482
5) Sulfure d'arsenic As^2S^3	Arsenic As^2	0,60903	1,21806	1,82709	2,43612	3,04515	3,65418	4,26321	4,87224	5,48127
6) Sulfure d'arsenic As^2S^3	Acide arsénieux As^2O^3	0,80338	1,60676	2,41014	3,21352	4,01690	4,82028	5,62366	6,42704	7,23042
7) Sulfure d'arsenic As^2S^5	Arsenic As^2	0,48311	0,96622	1,44933	1,93244	2,41555	2,89866	3,38177	3,86488	4,34799
8) Sulfure d'arsenic As^2S^5	Acide arsénieux As^2O^3	0,74006	1,48012	2,22018	2,96024	3,70030	4,44036	5,18042	5,92048	6,66054
9) Arsenic As^2	Acide arsénieux As^2O^3	1,31912	2,63824	3,95736	5,27648	6,59560	7,91472	9,23384	10,55296	11,87208
10) Arsenic As^2	Acide arsénique As^2O^5	1,53186	3,06372	4,59558	6,12744	7,65930	9,19116	10,72302	12,25488	13,78674
XXXIX. TELLURE.	Signe Te.			Poids de l'atome 802,121.						
1) Oxide tellurique TeO^2	Tellure Te	0,80042	1,60084	2,40126	3,20168	4,00210	4,80252	5,60294	6,40336	7,20378
2) Oxide tellurique TeO^2	Oxigène O^2	0,19958	0,39916	0,59874	0,79832	0,99790	1,19748	1,39706	1,59664	1,79622
3) Tellure Te	Oxide tellurique TeO^2	1,24934	2,49868	3,74802	4,99736	6,24670	7,49604	8,74538	9,99472	11,24406
4) Sulfure de tellure TeS^2	Tellure Te	0,66596	1,33192	1,99788	2,66384	3,32980	3,99576	4,66172	5,32768	5,99364
5) Sulfure de tellure TeS^2	Oxide tellurique TeO^2	0,83201	1,66402	2,49603	3,32804	4,16005	4,99206	5,82407	6,65608	7,48809
XL. SÉLÉNIUM.	Signe Se.			Poids de l'atome 494,583						
1) Acide sélénieux SeO^2	Sélénium Se	0,71206	1,42411	2,13617	2,84823	3,56028	4,27234	4,98440	5,69640	6,40851
2) Acide sélénieux SeO^2	Oxigène O^2	0,28794	0,57589	0,86383	1,15177	1,43972	1,72766	2,01560	2,30354	2,59149
3) Acide sélénique SeO^3	Sélénium Se	0,62244	1,24489	1,86733	2,48977	3,11221	3,73466	4,35710	4,97954	5,60199
4) Acide sélénique SeO^3	Oxigène O^3	0,37756	0,75511	1,13267	1,51023	1,88779	2,26534	2,64290	3,02046	3,39801
5) Sulfure de sélénium SeS^2	Sélénium Se	0,55143	1,10286	1,65429	2,20572	2,75715	3,30858	3,86001	4,41144	4,96287

TROUVÉ	CHERCHÉ	1	2	3	4	5	6	7	8	9
XL. SÉLÉNIUM.	Signe Se.				Poids de l'atome 494 582					
6) Sulfure de sélénium $Se\,S^2$	Acide sélénieux $Se\,O^2$	0,77442	1,54884	2,32326	3,09768	3,87210	4,64652	5,42094	6,19536	6,96978
7) Sélénium Se	Acide sélénieux $Se\,O^2$	1,40438	2,80876	4,21314	5,61752	7 02190	8,42628	9,83066	11,23504	12,63942
8) Sélénium Se	Acide sélénique $Se\,O^3$	1,60657	3,21314	4,81971	6,42628	8,03285	9,63942	11,24599	12,85256	14 45913
9) Séléniate barytique $Ba\,O + Se\,O^3$	Acide sélénique $Se\,O^3$	0,45367	0,90734	1,36101	1,81468	2,26835	2,72202	3,17569	3,62936	4,08303
XLI. SOUFRE.	Signe S.				Poids de l'atome 201,165.					
1) Acide hyposulfureux $S^2\,O^2$	Soufre S^2	0,66796	1,33591	2,00387	2,67182	3,33978	4,00774	4,67569	5,34365	6,01160
2) Acide hyposulfureux $S^2\,O^2$	Oxigène O^2	0,33204	0,66409	0,99613	1,32818	1,66022	1,99226	2,32431	2,65635	2,98840
3) Acide sulfureux $S\,O^2$	Soufre S	0.50145	1,00290	1,50436	2,00581	2,50726	3,00871	3,51016	4,01162	4,51307
4) Acide sulfureux $S\,O^2$	Oxigène O^2	0,49855	0,99710	1,49564	1,99419	2,49274	2 99129	3,48984	3,98838	4,48693
5) Acide hyposulfurique $S^2\,O^5$	Soufre S^2	0,44588	0,89176	1,33764	1,78352	2,22939	2.67527	3 12115	3,56703	4,01291
6) Acide hyposulfurique $S^2\,O^5$	Oxigène O^5	0,55412	1,10824	1,66236	2,21648	2,77061	3,32473	3,87885	4,43297	4,98709
7) Acide sulfurique $S\,O^3$	Soufre S	0,40139	0,80279	1,20418	1,60558	2,00697	2,40837	2,80976	3,21116	3,61255
8) Acide sulfurique $S\,O^3$	Oxigène O^3	0,59861	1,19721	1,79582	2,39442	2,99303	3,59163	4,19024	4,78884	5,38745
9) Sulfate barytique $Ba\,O + S\,O^3$	Soufre S	0.13797	0,27594	0,41391	0,55188	0,68986	0,82782	0,96579	1,10376	1,24173
10) Sulfate barytique $2\,(Ba\,O + S\,O^3)$	Acide hyposulfureux $S^2\,O^2$	0,20655	0,41310	0,61965	0,82620	1,03275	1,23930	1,44585	1,65240	1,85895
11) Sulfate barytique $Ba\,O + S\,O^3$	Acide hyposulfureux $S^2\,O^2$	0 41310	0,82620	1,23930	1,65240	2,06550	2,47860	2,89170	3,30480	3,71790
12) Sulfate barytique $Ba\,O + S\,O^3$	Acide sulfureux $S\,O^2$	0,27514	0,55028	0,82542	1,10056	1,37570	1,65084	1,92598	2,20112	2,47626
13) Sulfate barytique $Ba\,O + S\,O^3$	Acide hyposulfurique $1/2\,S^2\,O^5$	0,30943	0,61886	0,92829	1,23772	1,54715	1,85658	2,16601	2,47544	2,78487
14) Sulfate barytique $Ba\,O + S\,O^3$	Acide sulfurique $S\,O^3$	0,34372	0,68744	1,03116	1,37488	1,71860	2 06232	2,40604	2,74976	3,09348
15) Sulfate calcique $Ca\,O + S\,O^3$	Acide sulfurique $S\,O^3$	0,58468	1,16936	1,75404	2,33872	2,92340	3,50808	4,09276	4,67744	5,26212
16) Sulfate plombique $Pb\,O + S\,O^3$	Soufre S	0 10612	0,21224	0,31836	0,42446	0,53060	0,63672	0,74284	0,84896	0,95508
17) Sulfate plombique $Pb\,O + S\,O^3$	Acide sulfurique $S\,O^3$	0,26437	0,52874	0,79311	1,05748	1,32185	1,58622	1.85059	2,11496	2,37933
18) Sulfure d'argent $Ag\,S$	Acide hyposulfureux $S^2\,O^2$	0,38791	0,77582	1,16373	1,55164	1,93955	2,32746	2,71537	3,10328	3,49119
19) Sulfure potassique $K\,S$	Soufre S	0,29109	0,58218	0,87327	1 16436	1,45545	1,74654	2,03763	2,32872	2,61981
20) Bisulfure de potassium $K\,S^2$	Soufre S^2	0,45092	0,90184	1,35276	1,80368	2,25460	2,70552	3,15644	3,60736	4 05828

TROUVÉ.	CHERCHÉ	1	2.	3	4	5	6	7.	8	9.
XLI Soufre.	Signe S.	Poids de l'atome 201,165								
21) Trisulfure de potassium $K S^3$	Soufre S^3	0,55194	1,10388	1,65582	2,20776	2 75970	3,31164	3,86358	4,41552	4,96746
22) Quatrième sulfure de potassium $K^2 S^7$	Soufre S^7	0,58966	1,17936	1,76904	2 35872	2,94840	3,53808	4,12776	4,71744	5,30712
23) Quadrisulfure de potassium $K S^4$	Soufre S^4	0,62156	1,24312	1,86468	2,48624	3,10780	3,72936	4,35092	4,97248	5,59404
24) Sixième sulfure de potassium $K^2 S^9$	Soufre S^9	0,64885	1,29770	1,94655	2,59540	3 24425	3,89310	4,54195	5,19080	5,83965
25) Persulfure de potassium $K S^5$	Soufre S^5	0,67246	1,34492	2,01738	2,68984	3.36230	4,03476	4,70722	5,37968	6,05214
26) Sulfure sodique $Na S$	Soufre S	0,40882	0,81764	1,22646	1,63528	2,04410	2,45292	2,86174	3,27056	3,67938
27) Bisulfure de sodium $Na S^2$	Soufre S^2	0,58037	1,16074	1,74111	2,32148	2,90185	3,48222	4,06259	4,64296	5,22333
28) Sulfure lithique $L S$	Soufre S	0,71213	1,42426	2,13639	2,84852	3.56065	4,27278	4,98491	5,69704	6,40917
29) Sulfure de barium $Ba S$	Soufre S	0,19013	0,38026	0,57039	0,76052	0,95065	1,14078	1,33091	1,52104	1,71117
30) Sulfure de strontium $Sr S$	Soufre S	0,26878	0,53756	0,80634	1,07512	1,34390	1,61268	1,88146	2,15024	2,41902
31) Sulfure calcique $Ca S$	Soufre S	0,44001	0,88002	1,32003	1,76004	2,20005	2,64006	3,08007	3,52008	3,96009
32) Sulfure de magnesium $Mg S$	Soufre S	0,55954	1,11908	1,67862	2.23816	2,79770	3,35724	3,91678	4,47632	5,03586
33) Sulfure d'aluminium $Al^2 S^3$	Soufre S^3	0,63806	1,27612	1,91418	2,55224	3,19030	3,82836	4,46642	5,10448	5,74254
34) Sulfure de glucium $Be^2 S^3$	Soufre S^3	0,47652	0.95304	1,42956	1,90608	2.38260	2,85912	3,33564	3,81216	4,28868
35) Sulfure de thorium $Th S$	Soufre S	0.21263	0,42526	0,63789	0,85052	1,06315	1,27578	1,48841	1,70104	1,91367
36) Sulfure d'yttrium $Y S$	Soufre S	0,33360	0,66720	1 00080	1,33440	1,66800	2,00160	2,33520	2,66880	3,00240
37) Sulfure céreux $Ce S$	Soufre S	0,41178	0,82356	1,23534	1,64712	2,05890	2,47068	2,88246	3,29424	3,70602
38) Sulfure cérique $Ce^2 S^3$	Soufre S^3	0,51221	1,02442	1,53663	2,04884	2,56105	3,07326	3,58547	4,09768	4,60989
39) Sulfure de zirconium $Zr^2 S^3$	Soufre S^3	0,41794	0,83588	1,25382	1,67176	2,08970	2,50764	2,92558	3,34352	3,76146
40) Sulfure de manganèse $Mn S$	Soufre S	0,36772	0,73544	1,10316	1,47088	1,83860	2,20632	2,57404	2,94176	3,30948
41) Sous-sulfure ferreux $Fe^8 S$	Soufre S	0,06901	0,13802	0,20703	0,27604	0,34505	0,41406	0,48307	0,55208	0,62109
42) Sous-sulfure ferrique $Fe^2 S$	Soufre S	0,22870	0,45740	0,68610	0,91480	1,14350	1,37220	1,60090	1,82960	2,05830
43) Sulfure ferreux $Fe S$	Soufre S	0,37227	0,74454	1,11681	1,48908	1.86135	2,23362	2,60589	2,97816	3,35043
44) Sulfure ferrique $Fe^2 S^3$	Soufre S^3	0,47077	0,94154	1,41231	1,88308	2,35385	2,82462	3,29539	3,76616	4,23693
45) Persulfure de fer (Pyrite jaune) $Fe S^2$	Soufre S^2	0,54256	1,08512	1,62768	2,17024	2,71280	3,25536	3,79792	4,34048	4,88304
46) Sulfure zincique $Zn S$	Soufre S	0,33284	0,66568	0,99852	1,33136	1,66420	1,99704	2,32988	2,66272	2,99556
47) Sulfure cobaltique $Co S$	Soufre S	0,35282	0,70564	1,05846	1,41128	1,76410	2,11692	2,46974	2,82256	3,17538

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1	2.	3.	4	5.	6	7	8.	9
XLI. Soufre.	Signe S.			Poids de l'atome 201,165						
48) Sesquisulfure de cobalt $Co^2 S^3$	Soufre S^3	0,44987	0,89974	1,34961	1,79948	2,24935	2,69922	3,14909	3,59896	4,04883
49) Bisulfure de cobalt $Co S^2$	Soufre S^2	0,52161	1,04322	1,56483	2,08644	2,60805	3,12966	3,65127	4,17288	4,69449
50) Sous-sulfure de nickel $Ni^2 S$	Soufre S	0,21389	0,42778	0,64167	0,85556	1,06945	1,28334	1,49723	1,71112	1,92501
51) Sulfure niccolique Ni S	Soufre S	0,35240	0,70480	1,05720	1,40960	1 76200	2,11440	2,46680	2,81920	3,17160
52) Sulfure cadmique Cd S	Soufre S	0,22403	0,44806	0,67209	0,89612	1,12015	1,34418	1,56821	1,79224	2,01627
53) Sous-sulfure plombeux $Pb^4 S$	Soufre S	0,03740	0,07480	0,11220	0,14960	0,18700	0,22440	0,26180	0,29920	0,33660
54) Sous-sulfure plombique $Pb^2 S$	Soufre S	0,07210	0,14420	0,21630	0,28840	0,36050	0,43260	0,50470	0,57680	0,64890
55) Sulfure plombique Pb S	Soufre S	0,13450	0,26900	0,40350	0,53800	0,07250	0,80700	0,94150	[illegible],07600	1,21050
56) Sulfure de bismuth Bi S	Soufre S	0,18488	0,36976	0,55464	0,73952	0,92440	1,10928	1,29416	1,47904	1,66392
57) Sulfure d'urane U S	Soufre S	0,06907	0,13814	0,20721	0,27628	0,34535	0,41442	0,48349	0,55256	0,62163
58) Sulfure cuivreux $Cu^2 S$	Soufre S	0,20267	0,40534	0,60801	0,81068	1,01335	1,21602	1,41869	1,62136	1,82403
59) Sulfure cuivrique Cu S	Soufre S	0,33704	0,67408	1,01112	1,34816	1 68520	2,02224	2,35928	2,69632	3,03336
60) Sulfure d'argent Ag S	Soufre S	0,12955	0,25910	0,38865	0,51820	0,64775	0,77730	0,90685	1,03640	1,16595
61) Sulfure mercureux Hg S	Soufre S	0,07361	0,14722	0,22083	0,29444	0,36805	0,44166	0,51527	0,58888	0,66249
62) Sulfure mercurique Hg S	Soufre S	0,13713	0,27426	0,41139	0,54852	0,68565	0,82278	0,95991	1 09704	1,23417
63) Sulfure de rhodium R S (?)	Soufre S	0,23595	0,47190	0,70784	0,94380	1,17975	1,41570	1,65165	1,88760	2,12356
64) Sulfure de palladium Pd S	Soufre S	0.23202	0,46404	0,69606	0,92808	1,16010	1.39212	1,62414	1,85616	2,08818
65) Sulfure d'iridium Ir S	Soufre S	0,14024	0,28048	0,42072	0,56096	0,70120	0,84144	0,98168	1,12192	1,26216
66) Sulfure d'osmium $O S^2$ (?)	Soufre S^2	0,24435	0,48870	0,73305	0,97740	1,22175	1,46610	1,71045	1,95480	2,19915
67) Sulfure platineux Pt S	Soufre S	0,14024	0,28048	0,42072	0,56096	0,70120	0,84144	0,98168	1,12192	1,26216
68) Sulfure platinique $Pt S^2$	Soufre S^2	0,24598	0 49196	0,73794	0,98392	1,22990	1,47588	1,72186	1,96784	2,21382
69) Sulfure d'or $Au^2 S^3$	Soufre S^3	0,19534	0,39068	0,58602	0,78136	0,97670	1,17204	1,36738	1,56272	1,75806
70) Sulfure stanneux Sn S	Soufre S	0,21481	0,42962	0,64443	0,85924	1,07405	1,28886	1,50367	1,71848	1,93329
71) Sulfure sesquistanneux $Sn^2 S^3$	Soufre S^3	0,29097	0,58149	0,87291	1,16388	1,45485	1,74582	2,03679	2,32776	2,61873
72) Sulfure stannique $Sn S^2$	Soufre S^2	0,35366	0,70732	1,06098	1,41464	1,76830	2,12196	2,47562	2,82928	3,18294
73) Sulfure titanique $Ti S^2$	Soufre S^2	0,56986	1,13972	1,70958	2,27944	2,84930	3,41916	3,98902	4,55888	5,12874
74 Sulfure antimonique $Sb^2 S^3$	Soufre S^3	0,27229	0,54458	0,81687	1,08916	1,36145	1,63374	1,90603	2,17832	2,45061
75) Sulfide antimonieux $Sb^2 S^4$	Soufre S^4	0 33284	0,66568	0,99852	1,33136	1,66420	1,99704	2,32988	2,66272	2,99556

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1	2.	3.	4.	5.	6.	7	8	9.
XLI SOUFRE.	Signe S.				Poids de l'atome 201,165.					
76) Sulfide antimonique $Sb^2 S^3$	Soufre S^3	0,38409	0,76818	1,15227	1,53636	1,92045	2,30454	2,68863	3,07272	3.45681
77) Sulfure tungstique $W S^2$	Soufre S^2	0,25375	0,50750	0 76125	1,01500	1,26875	1,52250	1.77625	2,03000	2,28375
78) Sulfide tungstique $W S^3$	Soufre S^3	0,33777	0,67554	1,01331	1,35108	1,68885	2,02662	2,36439	2,70216	3,03993
79) Sulfure molybdique $Mo S^2$	Soufre S^2	0,40199	0,80398	1 20597	1,60796	2,00995	2,41194	2,81593	3 21592	3,61791
80) Sulfide molybdique $Mo S^3$	Soufre S^3	0,50207	1,00414	1,50621	2,00828	2,51035	3,01242	3,51449	4,01656	4,51863
81) Sulfide hypermolybdique $Mo S^4$	Soufre S^4	0,57345	1,14690	1,72035	2,29380	2,86725	3,44070	4,01415	4,58760	5,16105
82) Sulfure chromique $Cr^2 S^3$	Soufre S^3	0,46169	0,92338	1,38507	1,84676	2,30845	2,77014	3,23183	3,69352	4,15521
83) Sous-sulfure d'arsenic $As^{12} S$	Soufre S	0,03444	0,06888	0,10332	0,13776	0,17220	0,20664	0,24108	0,27552	0,30996
84) Sulfide hyparsenieux $As^2 S^2$	Soufre S^2	0,29971	0,59942	0,89913	1,19884	1,49855	1,79826	2,09797	2,39768	2,69739
85) Sulfide arsenieux $As^2 S^3$	Soufre S^3	0,39097	0,78194	1,17291	1,56388	1,95485	2,34582	2,73679	3,12776	3,51873
86) Sulfide arsenique $As^2 S^5$	Soufre S^5	0,51689	1,03378	1,55067	2,06756	2,58445	3,10134	3,61823	4,13512	4,65201
87) Persulfure d'arsenic $As^2 S^{18}$	Soufre S^{18}	0,79389	1,58778	2,38167	3,17556	3,96945	4,76334	5,55723	6,35112	7,14501
88) Sulfide tellurique $Te S^2$	Soufre S^2	0,33404	0,66808	1,00212	1,33616	1,67020	2,00424	2,33828	2,67232	3,00636
89) Sulfide sélénieux $Se S^2$	Soufre S^2	0,44857	0,89714	1,34571	1,79428	2,24285	2,69142	3,13999	3,58856	4,03713
90) Sulfide vanadeux $V S^2$	Soufre S^2	0,31977	0,63954	0,95931	1,27908	1,59885	1,91862	2,23839	2,55816	2,87793
91) Sulfide vanadique $V S^3$	Soufre S^3	0,41354	0,82708	1,24062	1,65416	2,06770	2,48124	2,89478	3,30832	3,72186
92) Sulfide silicique $Si S^3$	Soufre S^3	0,68503	1,37006	2,05509	2,74012	3,42515	4,11018	4,79521	5,48024	6,16527
93) Sulfure tantalique $Ta S^3$	Soufre S^3	0,25856	0,51712	0,77568	1,03424	1,29280	1,55136	1,80992	2,06848	2,32704
94) Sulfide carbonique $C S^2$	Soufre S^2	0,84035	1,68070	2,52105	3,36140	4,20175	5,04210	5,88245	6,72280	7,56315
95) Sulfide borique $B S^3$ (?)	Soufre S^3	0 74739	1,49478	2,24217	2,98956	3,73695	4,48434	5,23173	5,97912	6,72651
96) Sulfide hydrique $H^2 S$	Soufre S	0,94159	1,88318	2,82477	3,76636	4,70795	5,6495.	6,59113	7,53272	8,47431

Remarques

La dixième série de cette Table indique comment, d'après une quantité trouvée de sulfate barytique, on peut calculer celle de l'acide hyposulfureux existant dans un hyposulfite, lorsque l'acide hyposulfureux de ce sel a été complètement converti en acide sulfurique, soit par l'acide nitrique, soit par la fusion avec du nitrate ou du chlorate potassique (p. 340).

La onzième série montre comment on peut calculer l'acide hyposulfureux d'un hyposulfite d'après une quantité trouvée de sulfate barytique, lorsqu'on a décomposée la dissolution de ce sel par une dissolution argentique, et converti ainsi la moitié du soufre en acide sulfurique, qui a été précipité par le moyen d'un sel barytique, à l'état de sulfate barytique. 346

La dix-huitième série fait voir comment on trouve la quantité d'acide hyposulfureux contenue dans un hyposulfite, d'après la quantité de sulfure d'argent qu'on obtient en décomposant la dissolution de ce sel par une dissolution argentique.

Les cinquante-troisième et cinquante-quatrième séries donnent les quantités de soufre contenues dans des sulfures de plomb qui ont été découverts depuis peu. (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XVII S. 268.)

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.	3	4	5	6	7.	8.	9.
XLII. PHOSPHORE.	Signe Ph.				Poids de l'atome 196,155.					
1) Acide hypophosphoreux P^2O	Phosphore P^2	0,79688	1,59375	2 39063	3.18750	3,98438	4,78126	5,57813	6,37501	7,17188
2) Acide hypophosphoreux P^2O	Oxigène O	0,20312	0,40625	0,60937	0,81250	1,01562	1,21874	1,42187	1,62499	1,82812
3) Acide phosphoreux P^2O^3	Phosphore P^2	0,56667	1,13334	1,70000	2,26667	2 83334	3,40001	3,96668	4,53334	5,10001
4) Acide phosphoreux P^2O^3	Oxigène O^3	0,43333	0,86666	1 30000	1,73333	2,16666	2,59999	3,03332	3,46666	3,89999
5) Acide phosphorique P^2O^5	Phosphore P^2	0,43966	0,87931	1,31897	1,75863	2,19828	2,63794	3.07760	3,51726	3,95691
6) Acide phosphorique P^2O^5	Oxigène O^5	0,56034	1,12069	1.68103	2,24137	2,80172	3,36206	3,92240	4,48274	5,04309
7) Acide phosphorique P^2O^5	Acide hypophosphoreux P^2O	0,55173	1,10346	1,65519	2,20692	2,75865	3,31038	3,86211	4,41384	4,96557
8) Acide phosphorique P^2O^5	Acide phosphoreux P^2O^3	0,77586	1,55172	2 32758	3 10344	3,87930	4,65516	5,43102	6,20688	6,98274
9) Phosphate barytique $2 BaO + P^2O^5$	Acide phosphorique P^2O^5	0,31799	0,63598	0.95397	1,27196	1,58995	1,90794	2,22593	2,54392	2,86191
10) Phosphate calcique $2 CaO + P^2O^5$	Acide phosphorique P^2O^5	0,55618	1,11236	1,66854	2,22472	2,78090	3,33708	3,89326	4,44944	5,00562
11) Phosphate plombique $2 PbO + P^2O^5$	Acide phosphorique P^2O^5	0,24239	0,48478	0,72717	0,96956	1,21195	1,45434	1,69673	1,03912	2,18151
12) Chlorure mercureux $8 HgCl$	Acide hypophosphoreux P^2O	0,04138	0,08276	0,12414	0,16552	0,20690	0,24828	0,28966	0,33104	0,37242
13) Chlorure mercureux $4 HgCl$	Acide phosphoreux P^2O^3	0,11638	0,23276	0,34914	0,46552	0,58190	0,69828	0,81466	0,93104	1,04742

Remarques.

La douzième série de cette table apprend à calculer la quantité de l'acide hypophosphoreux d'après une quantité pesée de chlorure mercureux, lorsque cet acide a été précipité par une dissolution de chlorure mercurique (p. 357); et la treizième à calculer de même la quantité de l'acide phosphoreux d'après celle de chlorure mercureux qu'on a obtenue.

XLIII. VANADIUM.	Signe V.				Poids de l'atome 855,840.					
1) Sous-oxide de vanadium VO	Vanadium V	0,89538	1,79076	2,68614	3,58152	4,47690	5,37228	6,26766	7,16304	8,05842
2) Sous-oxide de vanadium VO	Oxigène O	0,10462	0,20924	0,31386	0,41848	0,52310	0,62772	0,73234	0,83696	0,94158
3) Oxide vanadique VO^2	Vanadium V	0,81058	1,62116	2,43174	3,24232	4,05290	4,86348	5,67406	6,48464	7,29522
4) Oxide vanadique VO^2	Oxigène O^2	0,18942	0,37884	0,56826	0,75768	0,94710	1,13652	1,32594	1,51536	1,70478
5) Acide vanadique VO^3	Vanadium V	0,74045	1,48090	2,22135	2,96180	3,70225	4,44270	5,18315	5,92360	6,66405
6) Acide vanadique VO^3	Oxigène O^3	0,25955	0,51910	0,77865	1,03820	1,29775	1,55730	1,81685	2,07640	2,33595

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1	2.	3.	4.	5.	6.	7	8.	9.
XLIV. SILICIUM	Signe Si.	Poids de l'atome 277,478.								
1) Acide silicique $Si O^3$	Silicium Si	0,48050	0,96100	1,44150	1,92200	2,40250	2,88300	3,36350	3,84400	4,32500
2) Acide silicique $Si O^3$	Oxigène O^3	0,51950	1,03900	1,55850	2,07800	2,59750	3,11700	3,63650	4,15600	4,67500
XLV TANTALE.	Signe Ta.	Poids de l'atome 1153,715.								
1) Oxide tantalique Ta O	Tantale Ta	0,92024	1,84047	2,76071	3,68095	4,60118	5,52142	6,44166	7,36190	8,28213
2) Oxide tantalique Ta O	Oxigène O	0,07976	0,15953	0,23929	0,31905	0,39882	0,47858	0,55834	0,63810	0,71787
3) Acide tantalique $Ta^2 O^3$	Tantale Ta^2	0,88494	1,76989	2,65483	3,53978	4,42472	5,30966	6,19461	7,07955	7,96450
4) Acide tantalique $Ta^2 O^3$	Oxigène O^3	0,11506	0,23011	0,34517	0,46022	0,57528	0,69034	0,80539	0,92045	1,03550
XLVI. CARBONE.	Signe C.	Poids de l'atome 76,437								
1) Oxide carbonique C O	Carbone C	0,43323	0,86645	[illegible]	1,73290	[illegible]	[illegible]	3,03255	3,46581	3,89903
2) Oxide carbonique C O	Oxigène O	0,56677	1,13355	1,70032	2,26710	2,83387	3,40064	3,96742	4,53419	[illegible]
3) Acide oxalique $C^2 O^3$	Carbone C^2	0,33757	0,67514	1,01271	1,35028	1,68785	2,02542	2,36299	2,70056	3,03813
4) Acide oxalique $C^2 O^3$	Oxigène O^3	0,66243	1,32486	1,98729	2,64972	3,31215	3,97458	4,63701	5,29944	5,96187
5) Acide carbonique $C O^2$	Carbone C	0,27651	0,55302	0,82952	1,10603	1,38254	[illegible]	[illegible]	2,21206	[illegible]
6) Acide carbonique $C O^2$	Oxigène O^2	0,72349	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5,06444	[illegible]	[illegible]
7) Acide carbonique $C O^2$	Oxide carbonique C O	0,63825	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3,19125	3,82950	4,46775	5,10600	5,7452
8) Acide carbonique $C O^2$	Acide oxalique $1/2\ C^2 O^3$	0,81913	1,63826	2,45739	3,27652	[illegible]	4,91478	5,73391	6,55304	7,37217
9) Carbonate calcique $Ca O + C O^2$	Acide oxalique $1/2\ C^2 O^3$	0,35603	[illegible]	1,07409	[illegible]	1,79015	2,14818	2,50621	2,86424	3,22227
10) Carbonate calcique $Ca O + C O^2$	Acide carbonique $C O^2$	0,43708	0,87416	1,31124	1,74832	2,18541	2,62249	3,05956	3,49664	3,93372
11) Carbonate barytique $Ba O + C O^2$	Acide carbonique $C O^2$	0,22414	0,44828	0,67242	0,89656	1,12070	1,34484	1,56898	1,79312	2,0172
XLVII. BORE.	Signe B.	Poids de l'atome 135,983.								
1) Acide borique $B^2 O^6$	Bore B^2	0,31190	0,62380	0,93570	1,24760	1,55950	1,67140	2,18330	2,49520	2,80710
2) Acide borique $B^2 O^6$	Oxigène O^6	0,68810	1,37620	2,06430	2,75240	3,44050	4,12860	4,81670	5,50480	6,19290

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
XLVIII. Fluor.	**Signe F.**			**Poids de l'atome 116,900**						
1) Fluorure borique B^2F^6	Fluor F^6	0,83761	1,67522	2,51283	3,35044	4,18805	5,02566	5,86327	6,70088	7,53849
2) Fluorure silicique $Si F^6$	Fluor F^6	0,71653	1,43306	2,14959	2,86612	3,58265	4,29918	5,01571	5,73224	6,44877
3) Oxigène	Fluor F^2	2,33800	4,67600	7,01400	9,35200	11,69000	14,02800	16,36600	18,70400	21,04200
4) Fluoride hydrique H^2F^2	Fluor F^2	0,94933	1,89866	2,84799	3,79732	4,74665	5,69598	6,64531	7,59464	8,54397
Eau H^2O	Fluoride hydrique H^2F^2	2,18954	4,37908	6,56862	8,75816	10,94770	13,13724	15,32678	17,51632	19,70586
6) Fluorure calcique $Ca F^2$	Fluor F^2	0,47732	0,95464	1,43196	1,90928	2,38660	2,86392	3,34124	3,81856	4,29588
7) Fluorure calcique $Ca F^2$	Fluoride hydrique H^2F^2	0,50280	1,00560	1,50840	2,01120	2,51400	3,01680	3,51960	4,02240	4,52520
8) Fluor[illegible] sodique $Na^2F^2 + Si^2F^6$	Fluoride silicique 3 Na	0,24709	0,49418	0,74127	0,98836	1,23545	1,48254	1,72963	1,97672	2,22381
9) Fluorure sodique $Na F^2$	Fluor F^2	0,44559	0,89118	1,33677	1,78236	2,22795	2,67354	3,11913	3,56472	4,01031
XLIX. Chlore.	**Signe Cl.**			**Poids de l'atome 221,325.**						
1) Oxide chloreux Cl^2O	Chlore Cl^2	0,81572	1,63144	2,44716	3,26288	4,07859	4,89431	5,71003	6,52575	7,34147
2) Oxide chloreux Cl^2O	Oxigène O	0,18428	0,36856	0,55284	0,73712	0,92141	1,10569	1,28997	1,47425	1,65853
3) Acide chloreux Cl^2O^3	Chlore Cl^2	0,59604	1,19208	1,78812	2,38416	2,98020	3,57625	4,17229	4,76833	5,36437
4) Acide chloreux Cl^2O^3	Oxigène O^3	0,40396	0,80792	1,21188	1,61584	2,01980	2,42375	2,82771	3,23167	3,63563
5) Acide chlorique Cl^2O^5	Chlore Cl^2	0,46958	0,93916	1,40874	1,87832	2,34790	2,81749	3,28707	3,75665	4,22623
6) Acide chlorique Cl^2O^5	Oxigène O^5	0,53042	1,06084	1,59126	2,12168	2,65210	3,18251	3,71293	4,24335	4,77377
7) Acide oxichlorique Cl^2O^7	Chlore Cl^2	0,38739	0,77478	1,16217	1,54956	1,93694	2,32433	2,71172	3,09911	3,48650
8) Acide oxichlorique Cl^2O^7	Oxigène O^7	0,61261	1,22522	1,83783	2,45044	3,06306	3,67567	4,28828	4,90089	5,51350
9) Oxigène O	Chlore Cl^2	4,42650	8,85300	13,27950	17,70600	22,13250	26,55900	30,98550	35,41200	39,83850
10) Chlore Cl^2	Oxigène O	0,22591	0,45182	0,67773	0,90364	1,12955	1,35546	1,58137	1,80728	2,03319
11) Chlorure potassique $K Cl^2$	Chlore Cl^2	0,47466	0,94932	1,42398	1,89864	2,37330	2,84796	3,32262	3,79728	4,27194
12) Chlorure sodique $Na Cl^2$	Chlore Cl^2	0,60344	1,20688	1,81032	2,41376	3,01720	3,62064	4,22408	4,82752	5,43096
13) Chlorure lithique $L Cl^2$	Chlore Cl^2	0,84480	1,68960	2,53440	3,37920	4,22400	5,06880	5,91360	6,75840	7,60320
14) Chlorure barytique $Ba Cl^2$	Chlore Cl^2	0,34062	0,68124	1,02186	1,36248	1,70310	2,04372	2,38434	2,72496	3,06558
15) Chlorure strontianique $Sr Cl^2$	Chlore Cl^2	0,44715	0,89430	1,34145	1,78860	2,23575	2,68290	3,13005	3,57720	4,02435

XLIX. CHLORE. Signe Cl. Poids de l'atome 221,325

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1	2	3.	4	5.	6	7	8.	9
16) Chlorure calcique $Ca\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,63356	1,26712	1,90068	2,53424	3,16780	3,80136	4,43492	5,06848	5,70204
17) Chlorure magnésique $Mg\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,73652	1,47304	2,20956	2,94605	3,68260	4,41912	5,15564	5,89216	6,62868
18) Chlorure aluminique $Al^2\,Cl^6$	Chlore Cl^6	0,79504	1,59008	2,38512	3,18016	3,97520	4,77024	5,56528	6,36032	7,15536
19) Chlorure glucique $Be^2\,Cl^6$	Chlore Cl^6	0,66701	1,33402	2,00103	2,66804	3,33505	4,00206	4,66907	5,33608	6,00309
20) Chlorure thorique $Th\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,37274	0,74548	1,11822	1,49096	1,86370	2,23644	2,60918	2,98192	3,35466
21) Chlorure yttrique $Y\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,52416	1,04832	1,57248	2,09664	2,62080	3,14496	3,66912	4,19328	4,71744
22) Chlorure céreux $Ce\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,43509	0,87018	1,30527	1,74036	2,17545	2,61054	3,04563	3,48072	3,91581
23) Chlorure cérique $Ce^2\,Cl^6$	Chlore Cl^6	0,53603	1,07206	1,60809	2,14412	2,68015	3,21618	3,75221	4,28824	4,82427
24) Chlorure zirconique $Zr^2\,Cl^6$	Chlore Cl^6	0,61240	1,22480	1,83720	2,44960	3,06200	3,67440	4,28680	4,89920	5,51160
25) Chlorure manganeux $Mn\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,56135	1,12270	1,68405	2,24540	2,80675	3,36810	3,92945	4,49080	5,05215
26) Chlorure manganique $Mn\,Cl^3$	Chlore Cl^3	0,65748	1,31496	1,97244	2,62992	3,28740	3,94488	4,60236	5,25984	5,91732
27) Chloride manganique $Mn\,Cl^6$	Chlore Cl^6	0,79335	1,58670	2,38005	3,17340	3,96675	4,76010	5,55345	6,34680	7,14015
28) Chlorure ferreux $Fe\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,56615	1,13230	1,69845	2,26460	2,83075	3,39690	3,96305	4,52920	5,09535
29) Chlorure ferrique $Fe^2\,Cl^6$	Chlore Cl^6	0,66187	1,32374	1,98561	2,64748	3,30935	3,97122	4,63309	5,29496	5,95683
30) Chlorure zincique $Zn\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,52330	1,04660	1,56990	2,09320	2,61650	3,13980	3,66310	4,18640	4,70970
31) Chlorure cobaltique $Co\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,54538	1,09076	1,63614	2,18152	2,72690	3,27228	3,81766	4,36304	4,90842
32) Chlorure niccolique $Ni\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,54492	1,08984	1,63476	2,17968	2,72460	3,26952	3,81444	4,35936	4,90428
33) Chlorure cadmique $Cd\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,38849	0,77698	1,16547	1,55396	1,94245	2,33094	2,71943	3,10792	3,49641
34) Chlorure plombique $Pb\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,25481	0,50962	0,76443	1,01924	1,27405	1,52886	1,78367	2,03848	2,29329
35) Chlorure bismuthique $Bi\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,33293	0,66586	0,99879	1,33172	1,66465	1,99758	2,33051	2,66344	2,99637
36) Chlorure uraneux $U\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,14035	0,28070	0,42105	0,56140	0,70175	0,84210	0,98245	1,12280	1,26315
37) Chlorure uranique $U\,Cl^3$	Chlore Cl^3	0,19671	0,39342	0,59013	0,78684	0,98355	1,18026	1,37697	1,57368	1,77039
38) Chlorure cuivreux $Cu\,Cl$	Chlore Cl	0,35870	0,71740	1,07610	1,43480	1,79350	2,15220	2,51090	2,86960	3,22830
39) Chlorure cuivrique $Cu\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,52801	1,05602	1,58403	2,11204	2,64005	3,16806	3,69607	4,22408	4,75209
40) Chlorure argentique $Ag\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,24670	0,49340	0,74010	0,98680	1,23350	1,48020	1,72690	1,97360	2,22030
41) Chlorure argentique $Ag\,Cl^2$	Acide hydrochlorique $Cl^2\,H^2$	0,25366	0,50732	0,76098	1,01464	1,26830	1,52196	1,77565	2,02928	2,252[illegible]
42) Chlorure mercureux $Hg\,Cl$	Chlore Cl	0,14883	0,29766	0,44649	0,59532	0,74415	0,89298	1,04181	1,19064	1,33947
43) Chlorure mercurique $Hg\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,25909	0,51818	0,77727	1,03636	1,29545	1,55454	1,81363	2,07272	2,33181

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1	2.	3.	4	5.	6.	7.	8.	9
XLIX. CHLORE.	Signe Cl.				Poids de l'atome 221,325.					
44) Chlorure rhodeux $R\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,40460	0,80920	1,21380	1,61840	2,02300	2,42760	2,83220	3,23680	3,64140
45) Chlorure rhodique $R\,Cl^3$	Chlore Cl^3	0,50478	1,00956	1,51434	2,01912	2,52390	3,02868	3,53346	4,03824	4,54302
46) Chlorure palladeux $Pd\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,39933	0,79866	1,19799	1,59732	1,99665	2,39598	2,79531	3,19464	3,59397
47) Chlorure palladique $Pd\,Cl^4$	Chlore Cl^4	0,57074	1,14148	1,71222	2,28296	2,85370	3,42444	3,99518	4,56592	5,13666
48) Chlorure irideux $Ir\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,26413	0,52826	0,79239	1,05652	1,32065	1,58478	1,84891	2,11304	2,37717
49) Chlorure sesquirideux $Ir\,Cl^3$	Chlore Cl^3	0,34997	0,69994	1,04991	1,39988	1,74985	2,09982	2,44979	2,79976	3,14973
50) Chlorure iridique $Ir\,Cl^4$	Chlore Cl^4	0,41788	0,83576	1,25364	1,67152	2,08940	2,50728	2,92516	3,34304	3,76092
51) Chlorure sesquiridique $Ir\,Cl^6$	Chlore Cl^6	0,51849	1,03698	1 55547	2,07396	2,59245	3,11094	3,62943	4,14792	4,66641
52) Chlorure osmieux $Os\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,26241	0,52482	0,78723	1,04964	1,31205	1,57446	1,83687	2,09928	2,36169
53) Chlorure sesquiosmieux $Os\,Cl^3$	Chlore Cl^3	0,34796	0,69592	1,04388	1,39184	1,73980	2,08776	2,43572	2,78368	3,13164
54) Chlorure osmique $Os\,Cl^4$	Chlore Cl^4	0,41573	0,83146	1,24719	1,66292	2,07865	2,49438	2,91011	3,32584	3,74157
55) Chlorure sesquiosmique $Os\,Cl^6$	Chlore Cl^6	0,51628	1,03256	1,54884	2,06512	2,58140	3,09768	3,61396	4,13024	4,64652
56) Chlorure platineux $Pt\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,26413	0,52826	0,79239	1,05652	1,32065	1,58478	1,84891	2,11304	2,37717
57) Chlorure platinique $Pt\,Cl^4$	Chlore Cl^4	0,41788	0,83576	1,25364	1,67152	2,08940	2,50728	2,92516	3,34304	3,76092
58) Chlorure aureux $Au^2\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,15114	0,30228	0,45342	0,60456	0,75570	0,90684	1,05798	1,20912	1,36026
59) Chlorure aurique $Au^2\,Cl^6$	Chlore Cl^6	0,34818	0,69636	1,04454	1,39272	1,74090	2,08908	2,43726	2,78544	3,13362
60) Chlorure stanneux $Sn\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,37578	0,75156	1,12734	1,50312	1,87890	2,25468	2,63046	3,00624	3,38202
61) Chlorure stannique $Sn\,Cl^4$	Chlore Cl^4	0,54628	1,09256	1,63884	2,18512	2,73140	3,27768	3,82396	4,37024	4,91652
62) Chlorure titanique $Ti\,Cl^4$	Chlore Cl^4	0,74458	1,48916	2,23374	2,97832	3,72290	4,46748	5,21206	5,95664	6,70122
63) Chlorure antimonique $Sb^2\,Cl^6$	Chlore Cl^6	0,45155	0,90310	1,35465	1,80620	2,25775	2,70930	3,16085	3,61240	4,06395
64) Chloride antimonique $Sb^2\,Cl^{10}$	Chlore Cl^{10}	0,57845	1,15690	1,73535	2,31380	2,89225	3,47070	4,04915	4,62760	5,20605
65) Chlorure tungsteux $W\,Cl^4$	Chlore Cl^4	0,42799	0,85598	1,28397	1,71196	2,13995	2,56794	2,99593	3,42392	3,85191
66) Chlorure tungstique $W\,Cl^6$	Chlore Cl^6	0,52882	1,05764	1,58646	2,11528	2,64410	3,17292	3,70174	4,23056	4,75938
67) Chlorure molybdeux $Mo\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,42515	0,85030	1,27545	1,70060	2,12575	2,55090	2,97605	3,40120	3,82635
68) Chlorure molybdique $Mo\,Cl^4$	Chlore Cl^4	0,59664	1,19328	1,78992	2,38656	2,98320	3,57984	4,17648	4,77312	5,36976
69) Chloride molybdique $Mo\,Cl^6$	Chlore Cl^6	0,68932	1,37864	2,06796	2,75728	3,44660	4,13592	4,82524	5,51456	6,20388
70) Chlorure chromique $Cr^2\,Cl^6$	Chlore Cl^6	0,65365	1,30730	1,96095	2,61460	3,26825	3,92190	4,57555	5,22920	5,88285
71) Chloride chromique $Cr\,Cl^6$	Chlore Cl^6	0,79056	1,58112	2,37168	3,16224	3,95280	4,74336	5,53392	6,32448	7,11504
72) Chlorure d'arsenic $As\,Cl^6$	Chlore Cl^6	0,58551	1,17102	1,75653	2,34204	2,92755	3,51306	4,09857	4,68408	5,26959

XLIX. CHLORE. Signe Cl. Poids de l'atome 221,325.

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
73) Chloride arsenieux $As^{2}Cl^{6}$	Chlore Cl^{6}	0,70188	1,40376	2,10564	2,80752	3,50940	4,21128	4,91316	5,61504	6,31692
74) Chlorure tellurique $TeCl^{2}$	Chlore Cl^{2}	0,35561	0,71122	1,06683	1,42244	1,77805	2,13366	2,48927	2,84488	3,20049
75) Chloride tellurique $TeCl^{4}$	Chlore Cl^{4}	0,52465	1,04930	1,57395	2,09860	2,62325	3,14790	3,67255	4,19720	4,72185
76) Chlorure sélénique $SeCl$	Chlore Cl	0,30915	0,61830	0,92745	1,23660	1,54575	1,85490	2,16405	2,47320	2,78235
77) Chloride sélénique $SeCl^{4}$	Chlore Cl^{4}	0,64158	1,28316	1,92474	2,56632	3,20790	3,84948	4,49106	5,13264	5,77422
78) Chlorure de soufre SCl	Chlore Cl	0,52386	1,04772	1,57158	2,09544	2,61930	3,14316	3,66702	4,19088	4,71474
79) Chloride phosphoreux $P^{2}Cl^{6}$	Chlore Cl^{6}	0,77195	1,54390	2,31585	3,08780	3,85975	4,63170	5,40365	6,17560	6,94755
80) Chloride phosphorique $P^{2}Cl^{10}$	Chlore Cl^{10}	0,84943	1,69886	2,54829	3,39772	4,24715	5,09658	5,94601	6,79544	7,64487
81) Chlorure vanadeux VCl^{4}	Chlore Cl^{4}	0,50846	1,01692	1,52538	2,03384	2,54230	3,05076	3,55922	4,06768	4,57614
82) Chlorure vanadique VCl^{6}	Chlore Cl^{6}	0,60809	1,21618	1,82427	2,43236	3,04045	3,64854	4,25663	4,86472	5,47281
83) Chloride silicique $SiCl^{6}$	Chlore Cl^{6}	0,82716	1,65432	2,48148	3,30864	4,13580	4,96296	5,79012	6,61728	7,44444
84) Chlorure tantalique $TaCl^{6}$	Chlore Cl^{6}	0,36529	0,73058	1,09587	1,46116	1,82645	2,19174	2,55703	2,92232	3,28761
85) Chlorure carboneux CCl	Chlore Cl	0,74330	1,48660	2,22990	2,97320	3,71650	4,45980	5,20310	5,94640	6,68970
86) Chlorure carbonique CCl^{2}	Chlore Cl^{2}	0,85275	1,70550	2,55825	3,41100	4,26375	5,11650	5,96925	6,82200	7,67475
87) Chloride carboneux CCl^{3}	Chlore Cl^{3}	0,89676	1,79352	2,69028	3,58704	4,48380	5,38056	6,27732	7,17408	8,07084
88) Chloride borique $B^{2}Cl^{6}$	Chlore Cl^{6}	0,90711	1,81422	2,72133	3,62844	4,53555	5,44266	6,34977	7,25688	8,16399
89) Chlorure bromique $Br^{2}Cl^{10}$	Chlore Cl^{10}	0,69188	1,38376	2,07564	2,76752	3,45940	4,15128	4,84316	5,53504	6,22692
90) Chlorure d'iode $I^{2}Cl^{10}$	Chlore Cl^{10}	0,58373	1,16746	1,75119	2,33492	2,91865	3,50238	4,08611	4,66984	5,25357
91) Chloride nitreux NCl^{3}	Chlore Cl^{3}	0,88237	1,76474	2,64711	3,52948	4,41185	5,29422	6,17659	7,05896	7,94133
92) Chloride hydrique $H^{2}Cl^{2}$	Chlore Cl^{2}	0,97258	1,94516	2,91774	3,89032	4,86290	5,83548	6,80806	7,78064	8,75322

L. BROME. Signe Br. Poids de l'atome 489,150.

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1) Acide bromique $Br^{2}O^{5}$	Brome Br^{2}	0,66177	1,32355	1,98532	2,64710	3,30887	3,97064	4,63242	5,29419	5,95597
2) Acide bromique $Br^{2}O^{5}$	Oxigène O^{5}	0,33823	0,67645	1,01468	1,35290	1,69113	2,02936	2,36758	2,70581	3,04403
3) Oxigène O	Brome Br^{2}	9,78300	19,56600	29,34900	39,13200	48,91500	58,69800	68,48100	78,26400	88,04700
4) Bromure argentique $AgBr^{2}$	Brome Br^{2}	0,41989	0,83978	1,25967	1,67956	2,09945	2,51934	2,93923	3,35912	3,77901
5) Bromure argentique $AgBr^{2}$	Bromide hydrique $H^{2}Br^{2}$	0,42524	0,85048	1,27572	1,70096	2,12620	2,55144	2,97668	3,40192	3,82716
6) Bromide hydrique $H^{2}Br^{2}$	Brome Br^{2}	0,98740	1,97480	2,96220	3,94960	4,93700	5,92440	6,91180	7,89920	8,88660

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.	3.	4.	5.	6	7.	8.	9.
L. BROME.	Signe Br.				Poids de l'atome 489,150					
7) Brome Br^2	Oxigène O	0,10222	0,20444	0,30666	0,40888	0,51110	0,61332	0,71554	0,81776	0,91998
LI. IODE.	Signe I				Poids de l'atome 789 145.					
1) Acide iodeux I^2O^4	Iode I^2	0,88753	1,77506	2,66260	3,55013	4,43766	5,32519	6,21272	7,10026	7,98779
2) Acide iodeux I^2O^4	Oxigène O^4	0,11247	0,22494	0,33740	0,44987	0,56234	0,67481	0,78728	0,89974	1,01221
3) Acide iodique I^2O^5	Iode I^2	0,75942	1,51884	2,27825	3,03767	3,79709	4,55651	5,31593	6,07534	6,8347[illegible]
4) Acide iodique I^2O^5	Oxigène O^5	0,24058	0,48116	0,72173	0,96233	1,20291	1,44349	1,68407	1,92460	2,1652[illegible]
5) Oxigène O	Iode I^2	15,78290	31,56580	47,34870	63,13160	78,91450	94,69740	110,48030	[illegible]	[illegible]
6) Iodure argentique $Ag\,I^2$	Iode I^2	0,53868	1,07736	1,61604	2,15472	2,69340	3,23208	3,77076	4,30944	4,848[illegible]2
7) Iodure argentique $Ag\,I^2$	Iodide hydrique H^2I^2	0,54294	1,08588	1,62882	2,17176	2,71470	3,25764	3,80058	4,34352	4,88646
8) Iodure de cuivre Cu I	Iode I	0,66604	1,33208	1,99812	2,66416	3,33020	3,99624	4,66228	5,32882	5,99436
9) Iodure de cuivre Cu I	Iodide hydrique $1/2\,H^2I^2$	0,67130	1,34260	2,01390	2,68520	3,35650	4,02780	4,69910	5,37040	6,04170
10) Iodide hydrique H^2I^2	Iode I^2	0,99216	1,98432	2,97648	3,96864	4,96080	5,95296	6,94512	7,93728	8,929[illegible]
11) Iode I^2	Oxigène O	0,06336	0,12672	0,19008	0,25344	0,31680	0,38016	0,44352	0,50688	0,5702[illegible]
LII. NITROGÈNE.	Signe N.				Poids de l'atome 88,518.					
1) Oxide nitreux N^2O	Nitrogène N^2	0,63904	1,27807	1,91711	2,55614	3,19518	3,83422	4,47325	5,11229	5,75132
2) Oxide nitreux N^2O	Oxigène O	0,36096	0,72193	1,08289	1,44386	1,80482	2,16578	2,52675	2,88771	3,24868
3) Oxide nitrique N^2O^2	Nitrogène N^2	0,46955	0,93909	1,40864	1,87819	2,34773	2,81728	3,28683	3,75638	4,22592
4) Oxide nitrique N^2O^2	Oxigène O^2	0,53045	1,06091	1,59136	2,12181	2,65227	3,18272	3,71317	4,24362	4,77408
5) Acide nitreux N^2O^3	Nitrogène N^2	0,37112	0,74223	1,11335	1,48447	1,85558	2,22670	2,59782	2,96894	3,34005
6) Acide nitreux N^2O^3	Oxigène O^3	0,62888	1 25777	1,88665	2,51553	3,14442	3,77330	4,40218	5,03106	5,6599[illegible]
7) Acide nitrique N^2O^5	Nitrogène N^2	0,26149	0,52297	0,78446	1,04595	1,30743	1,56892	1,83041	2,09190	2,35334
8) Acide nitrique N^2O^5	Oxigène O^5	0,73851	1,47703	2,21554	2,95405	3,69257	4,43108	5,16959	5,90810	6,64662
9) Acide nitrique N^2O^5	Acide nitreux N^2O^3	0,70459	1,40918	2,11377	2,81836	3,52295	4,22754	4.93213	5,63672	6,34131
10) Nitrate barytique $Ba\,O + N^2O^5$	Acide nitrique N^2O^5	0,41436	0,82872	1.24308	1,65744	2,07180	2,48616	2,90052	3,31488	3,72924
11) Nitrate barytique $Ba\,O + N^2O^5$	Acide nitreux N^2O^3	0,29196	0,58392	0,87588	1,16784	1,45980	1,75176	2,04372	2 33568	2,62764
12) Sulfate barytique $Ba\,O + S\,O^3$	Acide nitrique N^2O^5	0,46434	0,92868	1,39302	1,85736	2,32170	2,78604	3 25038	3,71472	4,17906
13) Sulfate barytique $Ba\,O + S\,O^3$	Acide nitreux N^2O^3	0 32718	0,65436	0,98154	1,30872	1,63590	1 96308	2 29026	2,61744	2,9116[illegible]

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1	2.	3.	4	5	6.	7.	8.	9
LII. NITROGÈNE.	Signe N.	Poids de l'atome 88,518.								
14) Cyanogène $N^2 C^2$	Nitrogène N^2	0,53662	1,07324	1,60986	2,14648	3,68310	3,21972	3,75634	4,29296	4,82958
15) Cyanogène $N^2 C^2$	Carbone C^2	0,46338	0,92676	1,39014	1,85352	2,31690	2,78028	3,24366	3,70704	4,17042
16) Cyanure argentique $Ag N^2 C^2$	Cyanogène $N^2 C^2$	0,19620	0,39240	0,58860	0,78480	0,98100	1,17720	1,37340	1,56960	1,76580
17) Cyanure argentique $Ag N^2 C^2$	Acide hydrocyanique $N^2 C^2 H^2$	0,20362	0,40724	0,61086	0,81448	1,01810	1,22172	1,42534	1,62896	1,83258
LIII HYDROGÈNE.	Signe H	Poids de l'atome 6,2398.								
1) Eau $H^2 O$	Oxigène O	0,88889	1,77778	2,66666	3,55555	4,44444	5,33333	6,22222	7,11110	7,99999
2) Eau $H^2 O$	Hydrogène H^2	0,11111	0,22222	0,33334	0,44445	0,55556	0,66667	0,77778	0,88890	1,00001
3) Chloride hydrique $H^2 Cl^2$	Hydrogène H^2	0,02742	0,05484	0,08226	0,10968	0,13710	0,16452	0,19194	9,21936	0,24678
4) Bromide hydrique $H^2 Br^2$	Hydrogène H^2	0,01260	0,02520	0,03780	0,05040	0,06300	0,07560	0,08820	0,10080	0,11340
5) Iodide hydrique $H^2 I^2$	Hydrogène H^2	0,00785	0,01570	0,02355	0,03140	0,03925	0,04710	0,05495	0,06280	0,07065
6) Fluoride hydrique $H^2 F^2$	Hydrogène H^2	0,05067	0,10134	0,15201	0,20268	0,25335	0,30402	0,35469	0,40536	0,45603
7) Cyanide hydrique $H^2 + N^2 C^2$	Hydrogène H^2	0,03645	0,07290	0,10935	0,14580	0,18225	0,21870	0,25515	0,29160	0,32805
8) Sulfide hydrique $H^2 S$	Hydrogène H^2	0,05842	0,11684	0,17526	0,23368	0,29210	0,35052	0,40894	0,46736	0,52578
9) Sélénide hydrique $H^2 Se$	Hydrogène H^2	0,02461	0,04922	0,07383	0,09844	0,12305	0,14766	0,17227	0,19688	0,22194
10) Telluride hydrique $H^2 Te$	Hydrogène H^2	0,01524	0,03048	0,04572	0,06096	0,07620	0,09144	0,10668	0,12192	0,13716
11) Ammoniaque $H^6 N^2$	Hydrogène H^6	0,17456	0,34912	0,52368	0,69824	0,87280	1,04736	1,22192	1,39648	1,57104
12) Chlorure ammonique $N^2 H^6 + H^2 Cl^2$	Ammoniaque $N H^6$	0,32030	0,64060	0,96090	1,28120	1,60150	1,92180	2,24210	2,56240	2,88270
13) Chlorure platinico-ammonique $Pt Cl^4 + N^2 H^6 Cl^2 H^2$	Ammoniaque $N^2 H^6$	0,07692	0,15284	0,23076	0,30768	0,38460	0,46152	0,53844	0,61536	0,69228
14) Platine Pt	Ammoniaque $N^2 H^6$	0,17390	0,34780	0,52170	0,69560	0,86950	1,04340	1,21730	1,48120	1,56510
15) Phosphure trihydrique $H^6 P^2$	Hydrogène H^6	0,08712	0,17424	0,26136	0,34848	0,43560	0,52272	0,60984	0,69696	0,78408
16) Arséniure trihydrique $H^6 As^2$	Hydrogène H^6	0,03830	0,07660	0,11490	0,15320	0,19150	0,22980	0,26810	0,30640	0,34470
17) Carbure tétrahydrique $H^4 C$	Hydrogène H^4	0,24616	0,49232	0,73848	0,98464	1,23080	1,47696	1,72312	1,96948	2,2154
18) Carbure dihydrique $H^4 C^2$	Hydrogène H^4	0,14036	0,28072	0 42108	0,56144	0,70180	0,84216	0,98252	1,12288	1,263

TABLE

SUR LA DENSITÉ ET LE POIDS DES GAZ

ET SUR LE RAPPORT DES PRINCIPES CONSTITUANS ET DE CONDENSATION DE CEUX QUI SONT COMPOSÉS.

La table suivante offrant plusieurs avantages a reçu, pour cette raison, plus d'extension que ne le réclament les besoins de l'analyse. La première colonne renferme les noms des gaz. Dans la seconde, il a été ajouté, à chaque gaz composé, l'indication du nombre de volumes de ses composans. La troisième comprend les rapports de condensation ou les rapports des volumes que ces composans, pris ensemble, occupent avant et après leur combinaison à égalité de température et de pression. Dans la quatrième se trouve la pesanteur spécifique des gaz désignés dans la première. Enfin, les neuf colonnes restantes indiquent combien 1000, 2000, etc., jusqu'à 9000 centimètres cubes des différens gaz pèsent en grammes à 0° C., le baromètre étant à 0m. 76. Les vapeurs, ont ici été comprises parmi les gaz, attendu qu'elles ne se distinguent de ceux-ci qu'en ce qu'elles prennent plus facilement l'état liquide ou solide.

Expliquons l'usage de cette table.

Colonne I. *Noms des gaz*. Tous les corps simples ou composés rapportés dans cette colonne sont supposés gazeux. Parmi les corps simples on n'a encore pesé directement sous forme gazeuse que l'*arsenic*, le *brome*, le *chlore*, l'*iode*, le *phosphore*, le *mercure*, l'*oxigène*, le *soufre*, l'*azote* et l *hydrogène* ; quant au *bore*, au *fluor*, au *silicium*, au *carbone*, au *titane* et à l'*étain*, on a cherché à établir la pesanteur spécifique de leurs vapeurs d'après celle de leurs combinaisons gazeuses avec d'autres corps, au moyen d'argumens plus ou moins plausibles, et il se peut, par conséquent, que des recherches ultérieures y introduiront encore plusieurs changemens. Relativement aux corps composés il importe de remarquer ce qui suit : Le *gaz* de l'*acide benzoïque* est celui de l'acide cristallisé qui contient un atome d'eau, et qui, y compris cet atome d'eau, se compose de 4 atomes d'oxigène, 12 atomes d'hydrogène et 14 atomes de carbone. Pour l'*huile de térébenthine*, qui appartient aux gaz carbures d'hydrogène, on a rapporté les résultats de la détermination faite par *Dumas*. Suivant *Blanchet* et *Sell* l'huile de térébenthine consiste en deux substances composées de la même manière mais différentes par leurs propriétés. La densité de leur vapeur, différente peut-être, n'a pas encore été examinée. Le *bicarbure* préparé par *Faraday* au moyen de l'huile de la houille, est identique, quant à la composition, avec la *benzine*, que *Mitscherlich* a extraite de l'acide benzoïque. Les deux *gaz phosphures d'hydrogène*, savoir celui qui s'enflamme spontanément et celui qui ne jouit pas de cette propriété, sont identiques quant à leur composition et à leur condensation, et par conséquent quant à leur pesanteur spécifique

Colonne II. *Principes constituans d'un volume des gaz composés*. Ces principes constituans sont indiqués ici en volumes. Tous les nombres placés devant les symboles des élémens désignent par conséquent des *volumes* ou *mesures*, et non, comme à l'ordinaire, des poids atomistiques. Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, les volumes des élémens suivans : bore, fluor, silicium, carbone, titane et étain, sont hypothétiques. La même observation s'applique aux acides *nitreux*, *oxalique*, *acétique* et *benzoïque*, qui sont anhydres dans les éthers correspondans, mais qui n'ont pas encore été isolés et pesés dans cet état.

On trouvera une différence entre la composition de plusieurs combinaisons, telle qu'elle est indiquée dans cette colonne en volumes, et celle qu'on rapporte ordinairement en poids atomistiques En voici la raison : On a cru jusqu'ici pouvoir admettre que les pesanteurs spécifiques des élémens gazeux, c'est-à-dire leurs poids absolus à égalité de volume, de pression et de température, sont proportionnelles à leurs poids atomistiques, ou autrement dit, que des

volumes égaux des élémens réduits en gaz contiennent toujours le même nombre d'atomes sous la même pression et à la même température. D'après cette supposition les nombres d'atomes de deux gaz occupant des volumes différens seraient entr'eux comme ces volumes. Tant qu'on ne connaissait encore que la pesanteur spécifique des élémens ordinairement gazeux, savoir, celle de l'*azote*, de l'*oxigène*, de l'*hydrogène* et du *chlore*, il n'y avait pas de motif pour abandonner cette hypothèse simple; on était même en droit de la prendre pour guide dans la détermination de l'atome d'*hydrogène*, et puisque la vapeur d'eau se compose de deux volumes de gaz hydrogène et d'un volume de gaz oxigène, on pouvait considérer l'eau comme composée de *deux* atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxigène, quoiqu'à l'exemple des chimistes anglais, on puisse tout aussi bien la regarder comme résultant d'un égal nombre d'atomes de l'un et de l'autre élément, en prenant le poids de l'atome d'hydrogène deux fois aussi fort qu'à l'ordinaire.

Néanmoins il résulte de pesées exécutées récemment par *Dumas* et *Mitscherlich* sur quelques gaz élémentaires non permanens, que cette hypothèse n'est plus soutenable, ou du moins qu'on ne peut la maintenir qu'en introduisant des changemens forcés dans les poids atomistiques. On a trouvé, en effet, que les *vapeurs du soufre* pèsent 3 fois, celles du *phosphore* et de *l'arsenic* 2 fois, et celles du mercure 1/2 fois autant qu'on ne pouvait le présumer en vertu de l'hypothèse dont il s'agit. D'après cela si l'on voulait encore prendre le poids atomistique du *soufre* égal au poids d'un volume, on serait obligé de faire consister l'acide sulfurique en un atome de soufre et neuf atomes d'oxigène. Il est donc plus conforme à l'état actuel de la science de faire une distinction entre le poids atomistique des élémens et leur pesanteur spécifique à l'état gazeux, et d'admettre, comme on l'a déjà dû faire pour les gaz composés, qu'à égalité de volume, de pression et de température, les gaz élémentaires ne contiennent pas tous le même nombre d'atomes. En admettant, par exemple, qu'à 0° C. et sous une pression barométrique de 0m,76, un centimètre cube de gaz oxigène contienne 100 atomes d'oxigène, on devra dire, dans les mêmes circonstances 1 centimètre cube de vapeur de soufre contient 300 atomes de soufre, 1 centimètre cube de vapeur de phosphore ou d'arsenic renferme 200 atomes de phosphore ou d'arsenic, et 1 centimètre cube de vapeur de mercure 50 atomes de mercure. Ce qui corrobore ces vues atomistiques, c'est que, du moins aussi loin que vont les expériences faites jusqu'à ce jour, les pesanteurs spécifiques observées des gaz élémentaires sont en effet toujours très-approchant des multiples ou des sous-multiples entiers des poids atomistiques calculés directement, dans les cas où elles ne coïncident pas avec ceux-ci.

Cette dernière circonstance permet encore de déduire les pesanteurs spécifiques des élémens réduits en gaz d'une manière plus précise de leurs poids atomistiques que de pesées directes, dès qu'on a déterminé le nombre entier par lequel on doit multiplier ou diviser le poids atomistique. On trouve ainsi la pesanteur spécifique du gaz élémentaire relativement à celle de l'oxigène comme unité, puisque c'est cette unité qu'on a prise pour les poids atomistiques; mais on n'a qu'à la multiplier par la pesanteur spécifique du gaz oxigène, telle qu'elle se trouve déterminée relativement à celle de l'air atmosphérique comme unité, pour obtenir la pesanteur spécifique du gaz élémentaire relativement à la même unité. C'est ainsi qu'on a déterminé la pesanteur spécifique de presque tous les gaz élémentaires consignés dans la table, à l'exception de celle des gaz oxigène, hydrogène et azote, qui s'y trouve comme elle résulte de pesées scrupuleuses entreprises par *Berzélius* et *Dulong*.

Pour le fluor, le bore, le silicium, le carbone, le titane et l'étain qu'on n'a encore pu obtenir à l'état de gaz élémentaires, loin de pouvoir les peser sous cette forme, on a entretemps, à défaut d'un meilleur point de départ, pris les pesanteurs spécifiques de leur vapeur directement proportionnelle aux poids atomistiques, et ce, pour le bore et le silicium après avoir divisé les poids atomistiques par trois. On a pris ce dernier parti à l'exemple de *Dumas*, afin de simplifier la composition en volumes des combinaisons gazeuses de ces deux corps simples, tout peu probable que soit actuellement la supposition de *Dumas*.

Cette table montre du reste combien un volume d'un gaz composé contient de volumes de ses principes constituans, en réalité ou d'après une hypothèse plausible. Si ces principes sont eux-mêmes composés, on trouve, de la même manière, combien de volumes de gaz élémentaires ont contribué à former soit ces composans soit le gaz résultant de leur combinaison. C'est ainsi qu'on s'assure, par exemple, qu'un volume d'acide hydro-cyanique contient, en principes immédiats, un demi-volume de gaz cyanogène et un demi-volume de gaz hydrogène, et en principes simples un demi-volume de gaz azote, un demi-volume de vapeur de carbone et un demi-volume de gaz hydrogène. On voit de même qu'un volume de vapeur d'acide sulfurique anhydre contient soit 1/6 volume de soufre et 9/6 volume d'oxigène, soit 1 volume d'acide sulfureux et 1/2 volume d'oxigène. Prenons encore pour exemple l'éther, un volume de sa vapeur consiste en 2 volumes de gaz bi-carburé d'hydrogène et 1 volume de vapeur aqueuse, ou bien en 2 volumes de vapeur de carbone, 5 volumes de gaz hydrogène et 1/2 volume de gaz oxigène.

Remarquons cependant que pour les gaz des substances appelées organiques, comme l'éther, l'alcool, le camphre et ainsi de suite, la compo-

sition binaire indiquée dans la colonne n'est qu'hypothétique, quand bien même on connaît réellement et qu'on a posé à l'état gazeux les deux corps présens en vertu d'une pareille composition. Si pour des corps inorganiques nous en sommes déjà réduits à des conjectures sur la manière dont les élémens y sont réunis, à plus forte raison doit-il en être de même pour les combinaisons organiques, dont nous pouvons bien extraire les principes constituans indiqués, mais que nous ne pouvons presque jamais recomposer au moyen de ces principes. On n'aura donc à considérer les compositions binaires rapportées pour les gaz organiques que comme une manière de voir utile dans des comparaisons ultérieures. L'accord entre les pesanteurs spécifiques calculées et celles qui résultent de l'observation n'est pas un argument en faveur de ces compositions, car on peut imaginer une infinité de pareilles compositions possédant toutes la même propriété, et déjà la composition élémentaire de ces gaz donne le même résultat. Si on prend, par exemple, 2 fois la pesanteur spécifique de la vapeur de carbone, 5 fois celle du gaz hydrogène et 1/2 fois celle du gaz oxigène, la somme de ces produits donnera la pesanteur spécifique de la vapeur d'éther, aussi bien que si l'on ajoutait la pesanteur spécifique de la vapeur d'eau à deux fois celle du *gaz oléfiant*.

Pour l'*air atmosphérique*, qui ne peut être considéré que comme un mélange, on n'a pas indiqué de composition. Suivant *Brunner* il contient 0,209 vol. d'oxigène et 0,791 vol. d'azote dont, d'après Saussure, on doit défalquer 0,00415 vol. d'acide carbonique, nombre moyen pour l'air libre. L'air des appartemens, plus riche en acide carbonique que l'air libre, peut être regardé comme consistant à l'état de siccité en 0,209 vol. de gaz oxigène, 0,786 vol. de gaz azote et 0,005 vol. d'acide carbonique. Je ferai remarquer, en passant, que c'est à la pesanteur spécifique d'un pareil mélange qu'on a rapporté celle des autres gaz, car il paraît que dans ces pesées l'on n'a jamais dépouillé l'air de son acide carbonique. Il est vrai que ce mélange n'influe que peu sur la pesanteur spécifique de l'air, puisqu'en prenant pour unité celle de l'air sec et mêlé de 0,5 pour cent d'acide carbonique, comme on l'a fait jusqu'ici, on obtient, 0,99737 pour celle de l'air exempt d'acide carbonique; mais l'influence devient considérable quand on veut calculer la quantité d'air au moyen de la pesanteur spécifique de ses principes constituans. En admettant que l'air ne contienne pas d'acide carbonique, on trouve par un calcul pareil qu'il est formé de 0,18957 vol. de gaz oxigène et de 0,81043 vol. de gaz azote; mais en supposant qu'il renferme 0,005 vol. d'acide carbonique, on trouve le 0,995 vol. restant composé comme suit: 0,2102 vol. d'oxigène et 0,7848 vol. d'azote, rapport qui, comme on le voit, se rapproche beaucoup de celui que fournit l'expérience.

Il nous reste encore à indiquer pourquoi, dans les cas où les volumes des principes qui constituent un volume de gaz composé ne sont pas entiers, cette colonne présente les fractions toujours réduites aux mêmes dénominateurs et rarement à la plus simple expression. C'est uniquement afin qu'on puisse saisir avec plus de facilité les rapports qu'on a suivi cette marche. Ainsi par exemple, en disant qu'un volume de chlorure phosphorique contient 1/6 volume de phosphore et 10/6 vol. de chlore, on conçoit de suite que dans ce corps les volumes du phosphore et du chlore sont entre eux comme 1 : 10, et que 1 vol. de vapeur de phosphore uni à 10 vol. de gaz chlore, ou 11 vol. de gaz en tout donnent, après la combinaison, 6 vol. de vapeur de chlorure phosphorique. Si l'on avait dit un volume de vapeur de chlorure phosphorique contient 1/6 vol. de vapeur de phosphore et 5/3 vol. de gaz chlore, ce qui aurait évidemment été juste aussi, on aurait perdu l'avantage de saisir aussi facilement les rapports.

Colonne III. Rapports de condensation. Cette colonne contient un *élément* particulier aux gaz composés, qui peut établir une différence essentielle entre deux combinaisons formées absolument des mêmes principes constituans et dans les mêmes proportions en poids, savoir le rapport entre les volumes que les principes constituans d'un gaz pris ensemble occupent avant et après la combinaison. On a désigné ce rapport dans la table par le nom de *rapport de condensation*, parce qu'en effet dans le plus grand nombre de cas, les composans pris ensemble occupent un espace *plus grand* avant la combinaison chimique qu'après, et qu'il se fait par conséquent une condensation réelle. Cependant il y a aussi des cas où il se fait une *expansion*, c'est-à-dire, où les composans occupent ensemble un volume *plus petit* avant qu'après leur combinaison chimique. L'expérience n'a encore fait connaître avec certitude qu'un seul cas pareil, savoir pour la vapeur de cinabre, qui présente une expansion dans le rapport de 7 : 9. Si la pesanteur spécifique adoptée par hypothèse pour la vapeur de carbone est juste, le *sulfide carbonique* offre une expansion semblable. Un fait digne de remarque est, que les combinaisons solides, qui manifestent aussi des changemens de volume, mais moindres, dans la somme des principes constituans avant et après la réunion chimique, offrent également des *expansions* semblables, par exemple, suivant *Boullay*, l'iodure mercureux, l'iodure mercurique et l'iodure plombique sont dans ce cas. Mais ici les phénomènes se compliquent en raison de leur connexion avec les formes cristallines des principes constituans et de leur combinaison.

Comme je l'ai déjà dit, les rapports de condensation indiqués ne sont jamais relatifs qu'aux principes constituans pris ensemble et non isolément. A l'exception des deux cas sus-mentionnés, la somme des composans éprouve tou-

jours une condensation, tandis que chaque composant considéré seul peut augmenter, diminuer ou ne pas changer de volume. Dans la vapeur d'acide sulfurique anhydre les composans pris ensemble ont éprouvé une condensation dans le rapport de 10 : 6, mais le gaz oxigène n'a été condensé que dans le rapport de 9 : 6, la vapeur de soufre s'est dilatée dans le rapport de 1 : 6, dans le gaz hydrogène sulfuré la vapeur de soufre s'est dilatée de la même manière, et le gaz hydrogène n'a pas changé de volume. Pour les gaz dont les composans binaires sont également composés, comme, par exemple, pour l'éther et l'alcool, le rapport de condensation indiqué ne se rapporte pas aux élémens simples mais aux principes composés et cela également à leur somme. La condensation diffère suivant la composition binaire adoptée pour un gaz pareil. Si nous considérons la vapeur d'alcool comme formée de gaz oléfiant et de vapeur aqueuse, le rapport de condensation est comme 2 : 1, la considère-t-on comme composée d'éther et d'eau? ce rapport est comme 1 : 1, c'est-à-dire qu'il ne s'est pas fait de condensation pendant la combinaison. Veut-on connaître les condensations ou dilatations des élémens de la vapeur d'alcool? on n'a qu'à ajouter les volumes de ces élémens qui, en vertu de la table, se trouvent dans un volume de cette vapeur, on trouve $C\,H^3\,O^{1/2}$, et il en résulte que la vapeur de carbone ne s'est pas condensée, que le gaz hydrogène s'est condensé de 3 fois et que le gaz oxigène s'est dilaté de 2 fois son volume.

J'ai déjà fait observer que le degré de condensation des composans peut établir une différence entre deux gaz composés identiques d'ailleurs quant à la nature et au rapport de leurs principes constituans. Le *gaz oléfiant* et le *gaz carbure d'hydrogène de Faraday* nous offrent un exemple de ce genre. Tous deux sont formés de vapeur de carbone et de gaz hydrogène dans le rapport de 1 : 2, mais le *carbure* renferme un volume de ces deux gaz élémentaires double de celui du gaz oléfiant, et par suite le rapport de condensation relatif comme toujours à la somme des principes constituans, est deux fois aussi grand pour le carbure que pour le gaz oléfiant. Donc s'il faut 3 volumes de gaz oxigène pour consumer un volume de celui-ci, il faudra 6 volumes de même gaz pour opérer la combustion de celui-là.

Les colonnes II et III permettent de passer facilement en revue un grand nombre de circonstances instructives. C'est ainsi qu'on voit, par exemple, que le gaz oxigène, en se combinant avec du carbone pour former de l'acide carbonique, ne change pas de volume, mais qu'en se combinant avec une quantité double de carbone pour produire du gaz oxide de carbone, il prend un volume deux fois plus grand. On voit de plus que, si au moyen de la caléfaction avec un métal on enlève le soufre à un volume de gaz sulfide hydrique, il reste un volume de gaz hydrogène, qu'au contraire, si l'on fait passer du chloride hydrique sur un métal, il ne se dégage qu'un volume d'hydrogène moitié moindre, que d'un autre côté, si l'on dépouille de son phosphore le phosphore trihydrique, un volume de ce gaz laisse pour résidu 1 1/2 volume de gaz hydrogène. Le gaz oléfiant contenant 1 vol. de vapeur de carbone et 2 vol. de gaz hydrogène, et le premier vol. exigeant 2 vol. et les deux seconds vol. exigeant 1 vol. de gaz oxigène pour se consumer, on reconnaît de même qu'il faut 3 vol. de gaz oxigène pour opérer la combustion complète de 1 vol. de gaz oléfiant. Par un motif semblable un volume d'oxide de carbone a besoin de 1/2 vol. de gaz oxigène pour se consumer entièrement.

Colonne IV. Pesanteur spécifique. Toutes les pesanteurs spécifiques rapportées dans cette colonne, excepté celles des gaz oxigène, hydrogène et azote, sont déduites de la manière indiquée des poids atomiques, et se rapportent à celle de l'air atmosphérique. Si on voulait les rapporter à la pesanteur spécifique du gaz oxigène, on devrait diviser tous les nombres par cette pesanteur spécifique.

Colonne V jusqu'à XIII. Poids absolu des gaz. Le système des poids et mesures français ayant des avantages reconnus, et les pesées fondamentales ayant déjà été faites d'après ce système, on l'a pris également ici pour base. La première de ces neuf colonnes indique combien 1000 centimètres cubes de chaque gaz pèsent en grammes à la température 0°C et sous une pression balancée par une colonne de mercure de $0^m,76$, c'est-à-dire, sous la pression moyenne de l'atmosphère dans les endroits peu élevés au-dessus de la mer. A la vérité à la température 0°C. les vapeurs proprement dites, qui forment de beaucoup la majeure partie des gaz rapportés dans la table, ne peuvent supporter la pression dont il s'agit sans repasser à l'état liquide ou solide, et leurs poids indiqués dans cette colonne sont par suite des nombres imaginaires. Cependant la loi de *Mariotte* et la loi de *Gay-Lussac* et *Dalton* sur la dilatation des gaz au moyen de la chaleur permettent de trouver facilement, à l'aide de ces nombres, le poids de ces matières gazeuses pour des températures auxquelles elles balancent réellement la pression de l'atmosphère ou toute autre pression. Veut-on connaître, par exemple, le poids de 1000 centimètres cubes d'une vapeur d'eau capable, à 100°C., de faire à elle seule équilibre à la pression d'une colonne de mercure de $0^m,76$ de hauteur, on n'a qu'à diviser le poids de 0,80556 grammes indiqué dans la colonne par 1,375 qui exprime la quantité dont chaque volume de gaz se dilate depuis 0 à 100°C. En général, la température n'étant pas de 0° mais d'un degré quelconque *t*, et la pression n'étant pas de $0^m,76$, mais d'un nombre de centimètres quelconque *p*, on trouve le poids de 1000 centimètres cubes d'un gaz, en divisant le poids du même volume

de gaz à 0°C. et sous $0^m,76$ par $1+0,00375.t$ et multipliant le quotient par $p/0,76$. Les poids de 1000 centimètres cubes d'un gaz à 0° et sous $0^m,76$ de pression résultant du reste de la multiplication des pesanteurs spécifiques renfermées dans la colonne IV par le poids d'un égal volume d'air atmosphérique sec, et ce dans les mêmes circonstances, poids que les pesées de *Biot* portent à 1,299075 gr.

Un exemple montrera le plus facilement l'usage de ces dernières colonnes. Supposons, qu'à l'exemple de *Liebig* et *Woehler* on ait opéré la combustion de *l'éther cyanique* avec du deutoxide de cuivre (*Poggendorff's* Annalen, Bd. XX. S. 399), et qu'après réduction à la température 0° C. et à la pression de $0^m,76$ on ait obtenu 120 centimètres cubes d'un gaz que l'analyse au moyen de la potasse caustique montre composé de 4 vol. d'acide carbonique et de 1 vol. de gaz azote. On peut se demander alors combien de cyanogène et combien d'acide carbonique il y a en outre dans l'éther cyanique. La colonne II fait voir que 1 vol. d'acide carbonique contient 1/2 vol. de carbone, et que 1 vol. de cyanogène renferme 1 vol. de gaz azote et 1 vol. de carbone. Les 24 centimètres de gaz azote qu'on a trouvés correspondent par conséquent à 24 centimètres cubes de cyanogène qui, en vertu des colonnes VI et VIII, pèsent 0,056706 gr. 24 centimètres cubes de cyanogène contiennent d'ailleurs 24 centimètres cubes de carbone, qui correspondent à 48 centimètres cubes d'acide carbonique, lesquels soustraits hors des 96 centimètres cubes d'acide carbonique trouvés en total, laissent pour reste 48 centimètres cubes, par conséquent 24 centimètres cubes pour le carbone non combiné avec l'azote. Les colonnes VI et VIII indiquent 0,0262704 gram. pour le poids de ces 24 centimètres cubes de carbone.

On sait que l'éther cyanique peut être considéré comme composé d'acide cyanurique et d'alcool ou d'acide cyanurique, d'éther et d'eau. On peut donc se demander combien ces 24 centimètres cubes de carbone indiquent d'alcool ou d'éther. La colonne II montre que 1 vol. de vapeur d'alcool contient 1 vol. de vapeur de carbone, et que 1 vol. de vapeur d'éther renferme 2 vol. de vapeur de carbone. — 24 centimètres cubes de vapeur de carbone correspondent par conséquent à 24 centimètres cubes de vapeur d'alcool, et le poids de celle-ci, pris des colonnes VI et VIII, est de 0,04990008 gram. — 24 centimètres cubes de vapeur de carbone correspondent aussi à 12 centimètres cubes de vapeur d'éther qui pèsent 0,04022336 en vertu des mêmes colonnes.

En déduisant ainsi les quantités pondérables des volumes on suppose que les gaz soient secs, la table ne donnant évidemment que le poids des gaz secs. Cependant cette table fournit encore le moyen de trouver le poids des gaz humides, si par l'addition d'un petit excès d'eau on porte l'humidité au maximum et qu'en même temps on observe exactement, d'après l'explication donnée à la page 439, la température ainsi que la pression qu'ils supportent. La table page 432 montre ensuite à quelle partie de cette pression la vapeur d'eau fait équilibre en vertu de sa tension à la température observée, et en défalquant cette pression partielle de la pression totale on obtient la pression à laquelle est soumis le gaz sec. Alors on trouve très-facilement le poids du gaz sec de la manière indiquée à la page précédente. Qu'on ait, par exemple, 90 centimètres cubes d'acide carbonique entièrement saturé d'humidité à 20° C. et sous une pression de $0^m,75731$, on trouve immédiatement, au moyen de la table p. 432 que $0^m,0173$ de cette pression sont dus à la tension de la vapeur d'eau. D'après cela l'acide carbonique sec est comprimé par $0^m,74$ de mercure. On doit donc multiplier par 740 et diviser par 760 le poids de 90 centimètres cubes d'acide carbonique déduit de la table suivante savoir 0,17818. Mais cet acide étant aussi à la température de 20° C., on doit en outre, conformément à la table p. 429, multiplier par 800 et diviser par 860 le poids qu'on a obtenu de cette manière. On trouve alors 0,16139 gram. pour le poids des 90 centimètres cubes à 20° et sous $0^m,74$ de mercure. Il vaut cependant mieux dans tous les cas dessécher les gaz, l'eau en absorbant toujours une petite quantité, et la tension des vapeurs de la dissolution n'étant plus égale à celle des vapeurs d'eau pure, s'ils sont très-solubles.

NOMS DES GAZ.	PRINCIPES CONSTITUANS d'un volume des gaz composés. *Volumes.*	RAPPORTS de condensation.	PESANTEUR spécifique.	POI 1000
Éther	2 C H' +1 H O '/'	3 1	2,58088	3,35278
Alcool	1 C H' +1 H O '/'	2 1	1,60040	2,07017
	1/2 éth. +1/2 H O '/'	1 1		
Ammoniaque	3/2 H +1/2 N	2 1	0,59120	0,76802
Arsenic			10,3653	13,46536
Chlorure d'arsenic	1/4 As +6/4 Cl	7 4	6,25183	8,12159
Acide arsenieux	1 As + 3 O	4 . 1	13,67318	17,76246
Iodure d'arsenic	1/4 As +6/4 I	7 : 4	15,64300	20,32144
Arseniure d'hydrogène	1/4 As +6/4 H	7 4	2,69454	3,50041
Air atmosphérique			1,00000	1,29907
Éther benzoïque	1/2 acide benzoïque+1 2 éther	1 1	5,48425	7,12448
Acide benzoïque (cristallisé)	1 O C 1/2+1 H' C'	2 1	4,25877	5,53247
Bore			0,74967	0,97388
Chlorure borique	1/2 B +3/2 Cl	2 : 1	4,03532	5,24220
Fluorure borique	1/2 B +3/2 F	2 : 1	2,30824	2,99858
Brome			5,39337	7,00639
Bromure d'hydrogène	1/2 Br +1/2 H	1 . 1	2,73107	3,54788
Éther hydrobromique	1 Br '/' H '/' +1 C H'	2 . 1	3,71140	4,82149
Chlore			2,44033	3,17017
Oxide chloreux	1 Cl + 1/2 O	3 : 2	2,99163	3,88635
Chlorure d'hydrogène	1/2 Cl + 1/2 H	1 : 1	1,25456	1,62977
Éther hydrochlorique	1 Cl '/' H '/' +1 C H'	2 : 1	2,23495	2,90338
Cyanogène	1 C+1 N	2 . 1	1,81879	2,36275
Chlorure de cyanogène	1/2 N C+1/2 Cl	1 : 1	2,12956	2,76646
Cyanure d'hydrogène	1/2 N C+1/2 H	1 : 1	0,94379	1,22606
Éther acétique	1/2 acide acétique+1/2 éth.	1 1	3,06338	3,97958
Fluor			1,28894	1,67443
Fluorure d'hydrogène	1/2 F+1/2 H	1 1	0,67887	0,88190
Iode			8,70111	11,30340
Iodure d'hydrogène	1/2 I+1/2 H	1 : 1	4,34495	5,69639
Éther hydriodique	1 I '/' H '/' +1 C H'	2 : 1	5,36534	6,97000
Camphre	1 H' C' +1/2 O	3 . 2	5,31565	6,90547
Silicium			1,01983	1,32483
Chlorure silicique	1 Si+2 Cl	3 1	5,90049	7,66517
Fluorure silicique	1 Si+2 F	3 1	3,59771	4,67369
Carbone			0,84279	1,09485
Oxide carbonique	1/2 C+1/2 O	1 . 1	0,97269	1,26360
Acide carbonique	1/2 C+1 O	3 : 2	1,52400	1,97978
Carbure d'hydrogène				
1. Gaz des marais	1/2 C+2 H	5 2	0,55900	0,72619
2. Gaz oléfiant	1 C+2 H	3 . 1	0,98039	1,27361
3. Carbure de Faraday	2 C+4 H	6 : 1	1,96078	2,54722
4. Bicarbure de Faraday (Benzine)	3 C+3 H	6 : 1	2,73477	3,55269
5. Naphthe	3 C+5 H	8 1	2,87237	3,73145
6. Naphthaline	5 C+4 H	9 : 1	4,48915	5,83177
7. Huile de térébenthine	5 C+8 H	13 : 1	4,76485	6,18929
Éther oxalique	1 acide oxalique+1 éth.	2 : 1	5,07757	6,59617
Gaz phosgène	1 C '/' O '/' +1 Cl	2 : 1	3,41302	4,43377
Phosphore			4,32362	5,61930
Chlorure phosphorique	1/6 P+10/6 Cl	11 6	4,78815	6,22016
Chlorure phosphoreux	1/4 P+ 6/4 Cl	7 4	4,74109	6,16007
Phosphure d'hydrogène (inflammable ou non spontanément.)	1/4 P+6/4 H	7 . 4	1,18460	1,53889

DS DES GAZ EN GRAMMES A 0° C. ET 0m76 D'ÉLÉVATION BAROMÉTRIQUE.

Centimètres cubes.

2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000
6,70556	10,05834	13,41112	16,76390	20,11668	23,46946	26,82224	30,17502
4,15834	6,23751	8,31668	10,39585	12,47502	14,55419	16,63336	18,71253
1,53604	2,30406	3,07208	3,84010	4,60812	5,37614	6,14416	6,91218
26,93076	40,39614	53,86152	67,32690	80,79228	94,25766	107,72304	121,18842
16,24318	24,36477	32,48636	40,60795	48,72954	56,85113	64,97272	73,09431
35,52492	53,28738	71,04984	88,81230	106,57476	124,33722	142,09968	159,86214
40,64288	60,96432	81,28576	101,60720	121,92864	142,25008	162,57152	182,89296
7,00082	10,50123	14,00164	17,50205	21,00246	24,50287	28,00328	31,50369
2,59814	3,89721	5,19628	6,49535	7,79442	9,09349	10,39256	11,69163
14,24896	21,37344	28,49792	35,62240	42,74688	49,87136	56,99584	64,12032
11,06494	16,59741	22,12988	27,66235	33,19482	38,72729	44,25976	49,79223
1,94776	2,92164	3,89552	4,86940	5,84328	6,81716	7,79104	8,76492
10,48440	15,72660	20,96880	26,21100	31,45320	36,69540	41,93760	47,17980
5,99716	8,99574	11,99432	14,99290	17,99148	20,99006	23,98864	26,98722
14,01278	21,01917	28,02556	35,03195	42,03834	49,04473	56,05112	63,05751
7,09576	10,64364	14,19152	17,73940	21,28728	24,83516	28,38304	31,93092
9,64298	14,46447	19,28596	24,10745	28,92894	33,75043	38,57192	43,39341
6,34034	9,51051	12,68068	15,85085	19,02102	22,19119	25,36136	28,53153
7,77270	11,65905	15,54540	19,43175	23,31810	27,20445	31,09080	34,97715
3,25954	4,88931	6,51908	8,14885	9,77862	11,40839	13,03816	14,66793
5,80676	8,71014	11,61352	14,51690	17,42028	20,32366	23,22704	26,13042
4,72550	7,08825	9,45100	11,81375	14,17650	16,53925	18,90200	21,26475
5,53292	8,29938	11,06584	13,83230	16,59876	19,36522	22,13168	24,89814
2,45212	3,67818	4,90424	6,13030	7,35636	8,58242	9,80848	11,03454
7,95916	11,93874	15,91832	19,89790	23,87748	27,85706	31,83664	35,81622
3,34886	5,02329	6,69772	8,37215	10,04658	11,72101	13,39544	15,06987
1,76380	2,64570	3,52760	4,40950	5,29140	6,17330	7,05520	7,93710
22,60680	33,91020	45,21360	56,51700	67,82040	79,12380	90,42720	101,73060
11,39278	17,08917	22,78556	28,48195	34,17834	39,87473	45,57112	51,26751
13,94000	20,91000	27,88000	34,85000	41,82000	48,79000	55,76000	62,73000
13,81094	20,71641	27,62188	34,52735	41,43282	48,33829	55,24376	62,14923
2,64966	3,97449	5,29932	6,62415	7,94898	9,27381	10,59864	11,92347
15,33034	22,99551	30,66068	38,32585	45,99102	53,65619	61,32136	68,98653
9,34738	14,02107	18,69476	23,36845	28,04214	32,71583	37,38952	42,06321
2,18970	3,28455	4,37940	5,47425	6,56910	7,66395	8,75880	9,85365
2,52720	3,79080	5,05440	6,31800	7,58160	8,84520	10,10880	11,37240
3,95956	5,93934	7,91912	9,89890	11,87868	13,85846	15,83824	17,81802
1,45238	2,17857	2,90476	3,63095	4,35714	5,08333	5,80952	6,53571
2,54722	3,82083	5,09444	6,36805	7,64166	8,91527	10,18888	11,46249
5,09444	7,64166	10,18888	12,73610	15,28332	17,83054	20,37776	22,92498
7,10538	10,65807	14,21076	17,76345	21,31614	24,86883	28,42152	31,97421
7,46290	11,19435	14,92580	18,65725	22,38870	26,12015	29,85160	33,58305
11,66354	17,49531	23,32708	29,15885	34,99062	40,82239	46,65416	52,48593
12,37858	18,56787	24,75716	30,94645	37,13574	43,32503	49,51432	55,70361
13,19234	19,78851	26,38468	32,98085	39,57702	46,17319	52,76936	59,36553
8,86754	13,30131	17,73508	22,16885	26,60262	31,03639	35,47016	39,90393
11,23860	16,85790	22,47720	28,09650	33,71580	39,33510	44,95440	50,57370
12,44032	18,66048	24,88064	31,10080	37,32096	43,54112	49,76128	55,98144
12,32014	18,48021	24,64028	30,80035	36,96042	43,12049	49,28056	55,44063
3,07778	4,61667	6,15556	7,69445	9,23334	10,77223	12,31112	13,85001

NOMS DES GAZ.	PRINCIPES CONSTITUANS d'un volume des gaz composés. *Volumes.*	RAPPORTS de condensation.	PESANTEUR spécifique.	POI 1000
Mercure.			6,97848	9,06557
Bromure mercurique.	1 Hg+1 Br	2 : 1	12,37185	16,07196
Bromure mercureux	1 Hg+1/2 Br	3 : 2	9,67516	12,56876
Chlorure mercurique.	1 Hg+1 Cl	2 : 1	9,41881	12,23574
Chlorure mercureux	1 Hg+1/2 Cl	3 : 2	8,19864	10,65065
Sulfure mercurique (cinabre)	6/9 Hg+1/9 S	7 : 9	5,39167	7,00418
Éther nitrique.	1/2 acide nitreux+1/2 éth.	1 : 1	2,60539	3,38461
Acide nitroso-nitrique	1/2 N+1 O	3 : 2	1,59060	2,06631
Oxigène.			1,10260	1,43286
Soufre			6,65415	8,64423
Chlorure de soufre	1/2 S+1 Cl	4 : 3	4,65838	6,05158
Chloride carbonique	2/6 S+5/6 C	5 : 6	2,63944	3,42883
Acide sulfureux	1/6 S+1 O	7 . 6	2,21162	2,87306
Acide sulfurique (anhydre).	1/6 S+9/6 O	10 : 6	2,76292	3,58924
	1 S 1/6 O+1/2 O	3 : 2		
Sulfure d'hydrogène	1/6 S+1 H	7 : 6	1,17782	1,53008
Azote ou nitrogène			0,97600	1,26790
Oxide nitrique.	1/2 N+1/2 O	1 : 1	1,03980	1,35013
Oxide nitreux	1/2 N+1 O	3 : 2	1,52730	1,98408
Titane			3,34844	4,34988
Chlorure titanique.	1/2 Ti+2 Cl	6 : 2	6,55488	8,51528
Eau	1 H+1/2 O	3 : 2	0,62010	0,80556
Hydrogène			0,06880	0,08938
Etain.			8,10785	10,53210
Chlorure stannique	1/2 Sn+2 Cl	5 . 2	8,93433	11,60639

DS DES GAZ EN GRAMMES A 0°C. ET 0m,76 D'ÉLÉVATION BAROMÉTRIQUE.

Centimètres cubes.

2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000
18,13114	27,19671	36,26228	45,32785	54,39342	63,45899	72,52456	81,59013
32,14392	48,21588	64,28784	80,35980	96,43176	112,50372	128,57568	144,64764
25,13752	37,70628	50,27504	62,84380	75,41256	87,98132	100,55008	113,11884
24,47148	36,70722	48,94296	61,17870	73,41444	85,65018	97,88592	110,12166
21,30130	31,95195	42,60260	53,25325	63,90390	74,55455	85,20520	95,85585
14,00836	21,01254	28,01672	35,02090	42,02508	49,02926	56,03344	63,03762
6,76922	10,15383	13,53844	16,92305	20,30766	23,69227	27,07688	30,46149
4,13262	6,19893	8,26524	10,33155	12,39786	14,46417	16,53048	18,59679
2,86472	4,29708	5,72944	7,16180	8,59416	10,02652	11,45888	12,89124
17,28846	25,93269	34,57692	43,22115	51,86538	60,50961	69,15384	77,79807
12,10316	18,15474	24,20632	30,25790	36,30948	41,36106	48,41264	54,46422
6,85766	10,28649	13,71532	17,14415	20,57298	24,00181	27,43064	30,85947
5,74612	8,61918	11,49224	14,36530	17,23836	20,11142	22,98448	25,85754
7,17848	10,76772	14,35696	17,94620	21,53544	25,12468	28,71392	32,30316
3,06016	4,59024	6,12032	7,65040	9,18048	10,71056	12,24064	13,77072
2,53580	3,80370	5,07160	6,33950	7,60740	8,87530	10,14320	11,41110
2,70026	4,05039	5,40052	6,75065	8,10078	9,45091	10,80104	12,15117
3,96816	5,95224	7,93632	9,92040	11,90448	13,88856	15,87264	17,85672
8,69976	13,04964	17,39952	21,74940	26,09928	30,44916	34,79904	39,14892
17,03056	25,54584	34,06112	42,57640	51,09168	59,60696	68,12224	76,63752
1,61112	2,41668	3,22224	4,02780	4,83336	5,63892	6,44448	7,25004
0,17876	0,26814	0,35752	0,44690	0,53628	0,62566	0,71504	0,80442
21,06420	31,59630	42,12840	52,66050	63,19260	73,72470	84,25680	94,78890
23,21278	34,81917	46,42556	58,03195	69,63834	81,24473	92,85112	104,45751

TABLEAUX D'ANALYSE CHIMIQUE,

PAR B. VALERIUS.

ABRÉVIATIONS.

A = acide, Alé = acidulé, etc.;
a = acide acétique,
am = ammoniaque, *amal* = ammoniacal;
alca = alcali,
alco = alcool;
Bn = ébullition, Bant = bouillant ou faisant bouillir, Bir = faire bouillir, etc.,
Cn = calcination au rouge, etc., Cr avec *cam* = calciner la matière seule au rouge, puis la soumettre à une température plus élevée avec un peu de *cam* placé sous le couvercle du creuset sur une lame de platine (voir à la fin des tableaux (Opérations fondamentales), Cr dans A ou *cl* = calciner dans une atmosphère de gaz hydrogène ou de chlore (voir Appareils);
c. à d. = c'est-à-dire;
Détn = détermination;
Dgn = digestion,
Etu = étendu d'eau ou dilué, Étre = étendre d'eau, Etn = dilution, etc.,
En = évaporation jusqu'à siccité, etc.,
F = filtre, Fn = filtration, etc.,
Ir = isoler, séparer ou dissocier, In = séparation, Ible = séparable, inIble = inséparable, etc.,
Ln = liquéfaction ou fusion, Lr = faire fondre, Lur = liqueur, etc.;
ox = acide oxalique;
Pé = précipité, Pn = précipitation, Pr = précipiter, Pe = précipité, etc.;
P. ex. = par exemple;
R = eau régale,
suc = acide succinique,
Sn = Dissolution ou solution, S = soluble, *Saq* = soluble dans l'eau, S *clh* = soluble dans l'acide hydrochlorique, S *nit* = soluble dans l'acide nitrique, etc., S ex = S excès = soluble dans un excès du corps précipitant, inS = insoluble, inSaq = insoluble dans l'eau, Sre = dissoudre, etc.;
tar = Acide tartrique;
T = terre;
m = métal; ox = oxide métallique;
+ n = addition, + r = ajouter, etc.,
— = comme (dans les tableaux d'analyse quantitative)

OBSERVATIONS ESSENTIELLES POUR LES TABLEAUX D'ANALYSE QUANTITATIVE (1).

Après avoir sous-divisé convenablement les corps dans les tableaux d'analyse quantitative, on les élimine successivement des groupes où ils se trouvent rangés.

A côté du nom de chaque corps éliminé sont décrits les moyens de le déterminer et les procédés particuliers de le séparer quantitativement des corps qui suivent dans les tableaux.

Quelques réactifs sont tellement appropriés à certains corps et même à des groupes de corps, qu'on les emploie presque toujours lorsqu'il s'agit de dissocier ces corps ou ces groupes de corps de leurs combinaisons : tels sont le *sh* et le *sham* pour le plus grand nombre de corps, le *a* pour les dissolutions de *ba* et vice-versâ, le *clh* pour les dissolutions d'*ag* et vice-versâ, etc. Les méthodes dues à ces réactifs sont indiquées en capitales ou en italiques et ne figurent point parmi les moyens d'analyse énumérés à côté des noms des corps éliminés. Les capitales sont relatives aux méthodes qui s'appliquent à plusieurs corps et les italiques se rapportent à des moyens qu'on n'emploie en général que pour un seul corps.

(1) Voir également Opérations fondamentales, appareils, etc., à la fin des tableaux.

ANALYSE QUALITATIVE D'UNE MATIÈRE STE : MANIÈRE DONT LES ACIDES

	Sn concentrée de $\overline{T}$.	pt cl⁴ Ss dans l'alco.	S/ F⁴ H⁴	Acide carbazotique Ss dans l'alco.	Sn concentrée ...... de ³S Al ³.	Cl⁴
K	Cristallin, S *clh*, o⁴ *s*, o⁵ *n*³, o *k*, o *na*, *am*.	Jaune clair, insoluble dans les acides 2)	Gélat., translucide, *s* le peu à peu, in S *clh*.	Jaunâtre-clair et cristallin. 2)	Cristaux d'alun 1).	Pé abondant in S *alco*.
Na	0	0	Gélatineux les Sns ne doivent pas être trop Étues.	Point de Pé, si les Sns ne sont pas trop concentrées.	0	0
L	0	Trouble à peine remarquable.	Blanc.	Précipité peu soluble.	0	Pé qui se dissipe par *aq*.
Am	Cristallin, d'une Sn concentrée (pas toujours).	Jaune clair, in S dans les acides.	Abondant l'*am* doit prédominer	Ne précipite que les Sns très-concentrées.	Cristaux d'alun.	Ne précipite que les Sns très-concentrées.

	Potasse caustique.	Ammoniaque.	Carbonate de potasse.	Bicarbonate de potasse	Carbonate d'ammoniaque	Prussiate jaune de potasse	Prussiate rouge de potasse	Phosphate de soude.	Acide oxalique.
Ba	Vol., Saq, la Sn se trouble par le o²c de l'air.	0 Le mélange absorbe le o²c de l'air et dépose du o²c *ba*.	Blanc, S Ac avec effervescence.	Blanc, S Ac avec effervescence, peu Saq.	Blanc.	0	0	Blanc, Sc*lh* et o⁵n³; l'*am* ne l'augmente pas.	Blanc, par *am* ou repos, dans une Sn concentrée.
Sr	id.	id.	id., plus inSaq.	id.	id.	0	0	id.	Blanc, par *am* ou repos, dans une Sn Étue.
Ca	id.	id.	id., encore plus inSaq.	id., assez Saq.	id.	0	0	id.	Blanc, Sc*lh*, et o⁵n³ très peu Sn.
Mg	Vol., flocon., inSaq en majeure partie, S *clham*, réd. par Bn.	Vol., S *hclam*.	Vol., S *hclam*, rePé par Bn	Blanc, seulement par Bn.	Blanc, seulement par Bn, S *hclam*.	0	0	Blanc, dans tous les cas par Bn ou *am*.	Blanc, avec peu d'*ac* et un excès d'*am*, S sel d'*am*

ET LES BASES Sn SE COMPORTENT AVEC LES PRINCIPAUX RÉACTIFS.

Caractères particuliers : Autres réactifs, propriétés des oxides, des hydrates, des sels, etc., etc.

(*) Les corps organiques non volatils

Blancs, très Sag, fusibles, deliquescents et S alco, attirent le o^2c de l'air et se Sent alors avec effervescence dans les As. Presque tous les sels neutres (les nitrates exceptés) peuvent être Ces sans décomposition hors du contact de l'air. Peu de leur sels sont in S ag, ce sont les sursels à acides in S ag, par ex. o^5u^2, o^2sn, o^3sb, o^5sb^2, o^5si, etc.

(*) modifient leurs propriétés on doit les détruire par la Cn à l'air et Sre le résidu dans un acide, par ex. le clh.

1) La Sn de o k doit être concentrée, on doit la saturer par un A, p. ex. par clh. Avec les o^5p^2ok, o^5as^2ok, o^5bok on obtient un Pé vol., ou des cristaux d'alun, si ces sels sont acides

2) Il est bon d'employer des dissolutions alcooliques et concentrées.

o^2 c o na = grenu, peu abondant, peu S ble, tarde à se former, o^5p^2 o na = abondant par Bn ou am et repos; o^5p^2ok = abondant seulement par am et repos, ox = 0 — Blanc, cristallin, peu S ag, fusible. Presque tous les sels S ag se fondent sans décomposition (excepté le o^5n^2ol) par la Cn hors du contact de l'air. Peu de sels de o l sont in S ag. Le o^2col n'est pas très-Sble.

Sa Sn aqueuse se distingue par une odeur forte et caractéristique, ou par les vapeurs blanches qu'elle donne lorsqu'on en approche une baguette de verre humectée de clh. Les sels dont l'acide est volatil se volatilisent sans résidu, le o^2c am et le hclam sans décomposition. Broyés avec un alcali fixe ou traités à l'ébullition avec ces bases, les sels d'am laissent dégager leur am. Quelques sels acides à acide in S ag sont in S ag. Exem. le sur-antimoniate.

Acide hydro-fluo-silicique.	Acide sulfurique.	Acide oxi-chlorique	Succinate d'ammoniaque.	Chromate de potasse.	Bichromate de potasse.	Caractères particuliers. Autres réactifs, propriétés des oxides, des hydrates, des sels, etc. (*) Les corps organiques non volatils	
Crist., tard, presque inS clh et o^5n^2	Blanc, inS o^5n^2 ou clh.	0	Une S Étue tarde à se troubler. Le Pé est S As.	Jaune, S o^5n^2	Jaune, o^5n^2.	Blancs, friables, très-Ss As, absorbent l'eau et le o^2c de l'air, se délitent par l'eau avec dégagement de chaleur. La Cn avec o^2cok change les sulfates en carbonates.	L'hydrate est fusible, il est assez Sag plus à chaud qu'à froid. (*) n'empêchent pas la Pn par o^2s; quelques corps organiques, p. ex. l'alcool, peuvent empêcher la Pn totale du o^2s par le oba
0	Bl., inS Étus, moins inSag que le o^2soba	0	Une Sn concentrée tarde à se troubler. Le Pé est SAs	Jaune, crist., S o^5n^2, tarde à se former.	0	Une Sn d'ou l on a Pé presque tout le oca ou le osr par o^2s est troublée par une Sn de oba, et une Sn d'où on a Pé presque tout le oba ou osr par ox am est précipitée par oca Sn.	Infusible, l'hydrate est moins Sag que celui du oba, perd l'eau par la Cn. (*) n'empêchent pas la Pn par o^2s.
0	Blanc, peu S clh ou o^5n^2 Étu peu Sag.	0	Des cristaux tardent à se former dans une Sn concentrée.	0	0	Les sels Sag, excepté les chlorures, se décomposent par la Cn. Les sels inSag (les sulfates exceptés), sont S clh ou o^5n^2.	Une Sn de o^2sok préparée à froid ne Pe pas celles de oca qui ne soient pas trop concentrées. Pe au contraire celles du sr et de oba. — La oca est extrêmement peu Sag; il est infusible, perd l'eau et le o^2c par la Cn.
0	0	0	Une Sn de oba caustique ou de sba Pe le omg de ses Sn seul ou avec un sel de oba suivant que l'A au omg forme avec oba un sel Sag ou non. — Poudre blanche presque in Sag, infusible. La Cn décompose les sels Sag excepté le o^2somg. Ceux peu Sag (p. ex. o^5p^2omg, o^5as^2omg etc.) sont S clh ou o^2s, au moins dans ce dernier à l'Bn. (*) peuvent empêcher la Pn par les alcas, mais pas par $o^5p^2ona+am$.				

ANALYSE QUALITATIVE D'UNE MATIÈRE STE : MANIÈRE DONT LES ACIDES

	Potasse caustique.	Ammoniaque	Carbonate de potasse.	Bicarbonate de potasse.	Carbonate d'ammoniaque.	Prussiate jaune de potasse	Prussiate rouge de potasse.	Phosphate de soude.	Acide oxalique.
Al	Blanc, vol., S ex., reP° par *clham*	Blanc, vol., inS excès, inS *hclam*	Blanc, volumineux, inS excès, inS *hclam*	Blanc, volumineux, inS excès, inS *hclam*	Blanc, volumineux, inS excès, inS *hclam*.	0	0	Blanc, v., S As, *Sok*.	0
Be	id	id.	Blanc, vol., S excès, inS *hclam*.	Blanc, vol., S excès, inS *hclam*	Volumineux plus S ex., inS *hclam*.	0	0	Volumin.	0
Y	Blanc, volumineux, inS excès.	Blanc, vol., inS excès.	Blanc volumineux, peu S excès.	Blanc, vol., S excès.	Blanc, vol., S excès.	Blanc.	0	Blanc, *Sclh*, reP° par Bn.	Blanc, volumineux, S *clh*.
Th	Blanc, gélat., inS excès.	Blanc, gélat., inS excès.	Blanc, S ex. concentré	Blanc, S ex. concentré.	Blanc, S ex concentré.	Blanc, lourd, S As.	0	Bl., floc., in S *o²p²*	Lourd, inS ex., presq inSAsÉtue
Zr	Blanc, vol., inS excès.	Blanc, vol., inS excès	Blanc, vol., peu S excès.	Blanc, vol., peu S excès	Blanc, vol., plus S ex.	Blanc.	0	Blanc, volumineux.	Blanc, vol. S *clh*.
Ce	id.	id.	id	id	id.	id	id.	Blanc.	Blanc, S *clh*.
Ti	Blanc, inS *clh* en excès.	Blanc, inS excès, S *clh*.	Blanc, peu S ex., *Sclh*.	Blanc peu S ex., S *clh*.	Blanc, peu S ex., *Sclh*.	Vert foncé, [illegible], Sex., S *clh*, *ok*			Blanc, S excès, S *clh*
Ta I)	Blanc.	Blanc.	Blanc.	Blanc.	Blanc	Jaune.			0
Mn	Blanc, noircit à l'air	Blanc, noircit, *Shclam*. 1)	Blanc, stable, peu S *hclam*.	Blanc, retardé par Eb ou *hclam*	Blanc, stable, peu S *hclam*.	Rougeâtre, inS As.	Brun, inS As	Blanc, stable.	Bl. cristallin, *Sclh* ou *o²x*, inS ex. 1)
Mn' I)	Brun foncé, volumineux, inS *hclam*	Brun foncé, volumineux, inS *hclam*.	Brun, volumineux.	Brun, volumineux	Brun, volumineux.	Gris-verdâtre.	id	Brun, volumineux. 2)	Décoloration après quelque temps.
Zn	Blanc, gélatineux, S excès.	Blanc, gélatineux, S excès.	Blc., in Sex., S *ak*, *am*, *hclam*	Blanc (effervescence).	Blanc, S ex.	Blanc, gélatineux, inS As.	Jaune-rouge, S *clh*.	Blc., S As, *ak*, *am*.	Bl., S As, *ak*, *am*, inS*hclam*.
Cu	Bleu inSex., *Shclam*, verdit à l'air, rougit par repos.	Bleu, puis vert, en majeure partie Sex *Shclam*	Rouge, bleuit par Bn.	Rouge	Rouge, S *hclam*.	Vert, devient gris, inS *clh*.	Brun-rouge foncé, inS*clh*.	Bleu.	Blanc-rougeâtre, tarde à se former
Ni	Vert-pomme, inS excès.	Vert, très S excès Sn violacée.	Vert-pomme clair	Vert-pomme clair (effervescence).	Vert-pomme, S ex. Sn bleue-verte.	Blanc, verdâtre, inS *clh*.	Jaune-vert, inS*clh*	Blanc-verdâtre.	Verdâtre, tarde à se former.
Fe	Blanc, rougit à l'air	Blanc rougit à l'air, *Shclam*.	Blanc, rougit à l'air, S *hclam*	Blanc (effervescence),	Blanc, rougit à l'air, S *hclam*	Blanc clair, inS *clh*, se fonce à l'air;	Bleu foncé, inS As	Blanc, tarde à verdir à l'air	Jaune, S *clh*.

ET LES BASES So SE COMPORTENT AVEC LES PRINCIPAUX RÉACTIFS.

Hydro-sulfate d'ammoniaque.	Sulfate de potasse.	Caractères particuliers : autres réactifs, propriétés des oxides ou des hydrates ; propriétés des sels, etc. (*) Les corps organiques non volatils
Blanc, S ok.	Cristaux d'alun. Sn concentrée	Blanc S As, moins bien après la Cn. Les sels inSag sont parfois difficiles à distinguer de o^3al^3 (*) modifient beaucoup ses propriétés. Pour l'analyse il faut détruire les corps organiques par le grillage et reprendre par *clh*.
id.	0	id. id. La Sn de *f* * *k* mêlée à chaud jusqu'à ce qu'un Pé commence à paraître = paillettes crist. par le refroidissement.
Blanc.	Blanc, Sag.	L'hydrate est blanc, jaunit par la Cn, très-S As. Les sels inSag se distinguent parfois difficilement de *oy*. (*) empêchent la Pn par les acalis.
Blanc.	Blanc, tarde à se former	Incolore, très S As avant la Cn, après la Cn même avec des *alcos* elle ne se St que dans o^3s Étu et chaud. Les Sns de plusieurs sels, p. ex du o^3s *clh*, sont quelquefois Pées par l'Bn.
Blanc, volumineux.	Volumineux, Sclh. 1)	Masse jaunâtre pâle, cornée, très S As, p. ex., *clk*, ignition par Cn, après ce phénomène elle est blanche et inS As, mais redevient Sag par Bn avec o^3s. Les sels inSag sont parfois difficiles à distinguer de o^3zr^3 1) S'il s'est formé à chaud il est presque inSag et As (*) empêchent la Pn par les alcalis.
Blanc	Crist inSex., peu Sag. 1)	L'hydrate est blanc, jaunit par l'oxidation à l'air, très S As. Le o^3s *oce* + o^3s *ok* ne se décompose pas par la Cn. Les sels inSag sont S As. 1) La Sn ne doit pas être trop Étue. (*) empêchent la Pn par les alcalis.
Blanc	0	Teinture de noix de galle — rouge orangé. Lame de zinc — Pé bleu, tarde à se déposer, blanchit (il faut que la Sn contienne beaucoup de o^3ti). Poudre jaune à chaud, blanche à froid, inS As après la Cn, Lée avec o^3cok elle devient S *clh* à une douce chaleur, se rePe par Bn et redevient inS As, infiltrable ; Pée par am elle est SAs et filtrable. So³s³ok par la Ln. Unie à d'autres corps p. ex. au o^3cr, elle change de propriétés le o^3sok la Pe, l'Bn et le prussiate jaune de potasse ne la Pent plus. (*) empêchent sa Pn par Bn, alcalis et Asam.
id (effervescence).		Teinture de noix de galle — jaune orangé. — Poudre blanche, infusible, inS As, inSag. Lé avec *ok*, il devient Sag, Lé avec o^3cok il expulse le o^3c et devient Sag, quand l'excès du o^3cok se trouve emporté par de l'eau froide ; le *clh* le Pe de ces Sns, Lé avec o^3s^3ok et repris par l'eau, il laisse de l'hydrate qui est une poudre inSag et dans tous les menstrues, excepté *fh*, o^3s^3 *ok* et *alcos* 1) On considère la Sn dans o^3s^3ok
Couleur de chair, inSex., noircit.		Gris-vert et pulvérulent ; s'oxide rapidement à l'air et brunit, Sclh ; l'hydrate est blanc et brunit à l'air. Les sels ont une teinte rougeâtre. Le o^3s *omn* supporte la Cn sans se décomposer. Les sels inSag sont S *clh* ou o^3s 1) A l'air cette Sn dépose du o^3mn noir inSAclam. 2) La Sn doit être neutre et concentrée. (*) n'empêchent pas la Pn par les alcalis.
id.		Noir, Sclh, la Sn est d'un brun foncé ; le o^3mn^3 s'y convertit en omn par l'action de la chaleur, So^3s, la Sn est violette ; presque inSo o^3. L'hydrate qu'on trouve dans la nature se distingue du o^3mn en ce qu'il donne un trait brun et non pas noir sur la porcelaine non vernie et en ce qu'il laisse dégager de l'eau par la Cn 1) On considère le o^3mn^3 Sn dans *clh*. 2) La Sn du o^3mn^3 doit avoir été neutralisée exactement par am.
Blanc, inS excès.		Blanc à froid, jaune citron à chaud, fixe ; très S As. Parmi les sels Sag le *ozinc* est le seul que la Cn à l'air ne décompose qu'en partie. Les sels inSag sont S As, par ex. *clh* ou o^3s Étu. (*) n'empêchent pas la Pn par Asam. Dans les matières organiques solides ou en bouillie on St le zc par o^3a^3, quelquefois après les avoir carbonisées avec précaution
Noir, inS excès.		Gris-verdâtre ; l'hydrate sec est rougeâtre, très-S As. Parmi les sels Sag le o^3soco est le seul qui ne soit pas décomposé entièrement par la Cn à l'air. Les sels inSag se Snt presque tous dans les As p. ex. *clh* ou o^3s Étu (*) s'opposent à la Pn par la *ok*, mais pas à la Pn par *Asam*.
Noir, presque inS excès.		Gris-foncé, l'hydrate est vert ; S As, la Sn est verte. Parmi les sels Sag le seul *o zinc* ne se décompose qu'en partie par la Cn à l'air. Presque tous les sels inSag sont S As, p. ex. *clh* ou o^3s Étu. (*) empêchent la Pn par les alcalis mais pas la Pn par *Asam*.
Noir, inS excès, rougit à l'air		Inf. de noix de galle = rien. — L'oxide est presque inconnu à l'état de pureté. L'hydrate est blanc, et il absorbe promptement l'oxigène de l'air. Presque tous les sels inSag sont S *clh* ou o^3s Étu. (*) s'opposent à la Pn par les alcalis

ANALYSE QUALITATIVE D'UNE MATIÈRE ÉTE : MANIÈRE DONT LES ACIDES

	Potasse caustique.	Ammoniaque.	Carbonate de potasse.	Bicarbonate de potasse.	Carbonate d'ammoniaque.	Prussiate jaune de potasse.	Prussiate rouge de potasse.	Phosphate de soude.	Acide oxalique.
Fe	Rouge-brun, volumineux, inS ex	Rouge-brun, volumineux, inS ex.	Rouge-brun, plus clair.	Rouge-brun, (efferves.)	Rouge-brun, plus clair	Bleu foncé, inS *clh*.	0	Blanc, S *am*.	Coloration en jaunât.
V	Gris-blanc, Sex., reP̈é par un plus grand excès.	Brun, inS excès, S eau pure	Gris-blanc, S ex., reP̈é par un excès plus grand.	Gris, S ex., Sableuepâle.	Gris, brunât.	Jaune, inS As verdit à l'air	Masse verte et gélatineuse.		
Cr	Vert clair S ex., reP̈é par Bu.	Gris-bleu-violâtre.	Vert clair, S excès, reP̈é par Bu; bleuit.	Vert clair, bleuit par le repos.	Vert clair, bleuit, peu S excès.	0	0	Vert clair.	0
U 1)	Brun, vol., inS excès.	Brun noir, inS ex., jaunit.	Verdâtre, sale, S ex.	Verdâtre, sale, plus S excès.	Verdâtre, sale, plus S ex.	Rouge brun	Rouge-brun, tarde à se former.	Blanc verdâtre, sale. 1)	Vert jaunâtre clair sale.
U	Jaune, inS excès.	Jaune, S excès.	Jaune, S ex., reP̈é après quelq temps.	Jaune, très S ex., d'une man. stable.	Jaune, très S ex., d'une man. stable.	Rouge-brun.	0	Blanc jaunâtre. 1)	

	Chlorure de barium.	Acétate de plomb.	Nitrate d'argent.	Protonitrate de mercure.	Nitrate de chaux.	Hydro-sulfate d'ammoniaque.	Hydrogène sulfuré.	Baguette de zinc.	Acide hydrochlorique.
Se	Blanc, S*clh*.	Blanc, presque in S o^3n^2.	Blanc, presque in S o^5n^2.	Blanc, So^5n^2.	Blanc, So^5n^2.	Jaune, Sex	Jaune citron.	Le réduit par *clh*.	0
Sb	Blanc, abond. cède le *oba* au o^5n^2.	Blanc, abond. cède le *oba* au o^5n^2.	Blanc, abond. cède l'*oag* au o^5n^2.	Blanc, abond. cède le *ohg* au o^5n^2	Blanc, presq. inSaq, cède le *oca* au o^5n^2	Jaune-orangé, S ex.	Jaune orangé	Poudre noire (*sb* réduit) par *clh*.	Le St avec difficulté à chaud, Pe le so³sb³ + *alcas*.
Sb	Blanc, peu Saq, cède le *oba* au o^5n^2.	Blanc, cède le *opb* au o^5n^2.	Blanc, cède l'*oag* au o^5n^2.	Blanc, cède le *ohg* au o^5n^2.	Blanc, peu Saq, cède la *oca* au o^5n^2	id.	id.	id.	id.
Mo	Blanc, Saq. So^5n^2.	Blanc, inSaq. So^5n^2.	Blanc, Saq, o^5n^2, *am*.	Jaunâtre, S o^5n^2	Blanc, Saq, o^5n^2, *clh*.	Brun, seulement par un A	Brun, liqueur verte.	Noir-brun foncé par *clh*.	0 ou Pe S ex.
W	Blanc, S*clh*, avec dépôt de *clw*.	Blanc, So^5n^2, avec dépôt de o^5n^2 *ow*	Blanc, So^5n^2, avec dépôt de o^5n^2 *ow*.	Blanc, So^5n^2, avec dépôt de o^5n^2 *ow*	Blanc, S*clh*, avec dépôt de *clw*	Brunâtre clair, seulement par *clh* Étu	Insignifiant, (d'une Sn dans un A, p. ex. o^5p^2)	Belle couleur bleue par un A autre que le o^5n^2.	Blanc, inS ex.
V	Jaune orangé, gél., Saq, blanchit.	Jaune, Saq, blanchit.	Jaune gél., So^5n^2 ou *am* Étu, blanch.	Jaune très Saq, ou o^5n^2	0	Colore la Lur en rouge de bière.	Gris-brun.	Ne donne pas du *v* réduit.	développement de *cl*
Cr	Jaune-serin, So^5n^2, peu Saq.	Jaune clair, peu So^5n^2, inS *a*.	Brun-rouge, So^5n^2, ou *am*.	Rouge jaunâtre, peu S o^5n^2.	0	Verdâtre.	Réduction du *o³cr* en *o²cr²*.	0 par o^3s, le *o³cr* se change en *o²cr³*	Développement de *cl*.

ET LES BASES Ss SE COMPORTANT AVEC LES PRINCIPAUX RÉACTIFS.

Hydro-sulfate d'ammoniaque.	Caractères particuliers : autres réactifs ; propriétés des oxides ou des hydrates ; propriétés des sels, etc. (*) Les corps organiques non volatils
Noir, inSex., rougit à l'air	Infusion de noix de galle=coloration en bleu foncé (encre).—Donne une poudre rouge-blanc ; très S As, moins bien après la Co. Les sels inSag sont S *clh* ou *o³s* Étn. (*) empêchent la Pn par les alcas, mais pas par le prussiate jaune de potasse ou par le *hsam*.
Noir-brun, S excès Sn pourpre foncée.	Infusion de noix de galle=coloration en noir d'encre, et par le repos Pé noir volumineux. — L'oxide est noir, terreux, infusible à la température que le verre supporte. L'hydrate est gris-blanc, léger, prend une faible nuance de bleu à l'air. S As. Les sels Ss dans *aq* sont d'un beau bleu. Plusieurs verdissent à l'air. Saveur semblable à celle des sels ferreux — Le *o'v* Eé avec *o'n'* donne du *o²v* rouge.
Verdâtre.	*clh*=vert blanchâtre S *clh* *o²crok*—jaune (Sn neutre). L'hydrate est gris-verdâtre ; desséché (ignition), il est vert, très S As, la Sn est d'un vert d'émeraude. Le seul *o²s* le St à chaud après la Co. La plupart des sels inSag sont S As avant la Co. (*) empêchent la Pn par les alcas
Noir, inS ex.	Gris-noir foncé, ou verdâtre ; presque inS *clh*, S *o²s* peu Étn, à chaud ; très S *o'n'* qui le transforme en *o²n'*. 1) On considère la Sn dans *o²s* qui est verte. 2) Écarter trop d'A. (*) empêchent les alcas de Pr ses Sns.
Brun, presque inS ex.	Jaune à l'état frais. La Co le change en *ou* ; mais ne fait que changer sa couleur en rouge lorsqu'il est uni aux alcalis ; très S As. Les sels inSag sont presque tous S*clh*. Quelques-uns se comportent comme *o²n'*. (*) empêchent la Pn par les alcas. 1) Écarter trop d'A.

Acide sulfureux.	Caractères particuliers ; autres réactifs, propriétés des acides, des sels, etc. (*) Les corps organiques non volatils
Rouge de cinabre, floc. *se* réduit.	L'hydrate forme des cristaux semblables au nitre, sublimable en perdant son eau, très Sag, *alco*, *clh*, *alcas*. Les sels à base alcalines sont Sag, les autres sont S *clh* ou *o²n'*. Les sels solides traités à la distillation par *hclam* donnent du *se* réduit.
	Sn de *ak*, d'*am*, de *o²cok* ou *o²o'ok*+*o²sb'* Ss dans *clh*=blanc S ex., mais incomplètement.—Jaune, l'hydrate est blanc, la Co le transforme en *o²sb*; inSag, la Sn par *clh* est troublée par l'eau, inS *o²n'*, S *alcas* ou *o²c*+*alcas* le *o²c* se dégage. La fonte se St incomplètement dans l'eau. Le plus souvent les sels ne se décomposent plus par As après la Co. (*) s'opposent à la Pn par *aq* par *alcas* ou *o²c*+*alcas* de la Sn du *o²sb'* dans *clh* mais n'empêchent pas la Pn par *hs*.
	Sn de *ok*, d'*am*, de *o²cok* ou *o²c'cok*+*o²sb* Ss dans *clh* = blanc S ex., mais incomplètement.—Blanc, fixe, l'hydrate est aussi blanc, inSag, *o²n'*, S *clh*, S *alcas* par la fusion. Le *o²n'* s'empare de la base des sels. Ceux dont la base n'est pas un *alca* ne sont plus attaqués après la Co. (*) s'opposent à ce que le *o²sb* Ss dans *clh* soit Pé par l'eau ou les *alcas*, mais n'empêchent pas la Pn par *hs*.
	clsn+(*o²omo*+*alca*) Ss=vert bleu S *clh*; prussiates jaune et rouge de potasse=rouge-brun par *clh*, S *am*.—Masse blanche ou cristaux soyeux. Fusible en vases clos ; sublimable à l'air ; peu Sag ; très S *alcas* ou *o²c*+*alcas* le *o²c* se dégage ; très-S As avant la Cn. Le *tar ak* le St toujours à l'Eb avec de l'eau.
	Jaunâtre ou poudre verdâtre fixe, inS *aq*, inS As, S *alcas* ou carbonates alcalins. (*) Le *tar* et l'acide citrique peuvent empêcher la réaction du *se*.
Ramène le *o²r* à l'état de *o'v*.	Prussiate jaune de potasse+*o'v* Ss dans un A=vert floc., inS As, noix de galle=bleu-noir.—Poudre bistre, fusible au rouge naissant, se cristallise par refroidissement, non volatile ; très-peu Sag ; inS *alco* pur, peu S *alco* aqueux, très-réductible en *o²r*; S As et *alcas*. Presque tous les sels sont Sag. (*) le réduisent en *o²v*. d'autres corps organiques agissent de même.
Réduit le *o²cr* en *o²cr'*.	Poudre brune-rouge, ou cristaux rouges et lanugineux, la Cn le transforme en *o²cr'* ; très-Sag, *alco* et *alcas*. Les sels neutres sont jaunes, les sels acides rouges. Broyés avec du *cl²na* et distillés avec du *o²s* concentré, les sels laissent dégager un gaz rouge qui se condense. (*) réduisent le *o²cr* dans ses Sns en *o²cr'*, surtout à chaud. d'autres corps organiques, p. ex. l'alcool, le sucre, l'acide *ox* produisent le même effet, au moins par les As et à chaud.

ANALYSE QUALITATIVE D'UNE MATIÈRE Sth : MANIÈRE DONT LES ACIDES

	Chlorure de barium.	Acétate de plomb.	Nitrate d'argent.	Protonitrate de mercure.	Nitrate de chaux.	Hydro-sulfate d'ammoniaque.	Hydrogène sulfuré.	Baguette de zinc.	Acide hydrochlorique.
$\dot{\dot{\dot{M}}}n^2$	0	Pé de sur oxide de plomb et de o²mn	Pé, peu Sog.	Décoloration, Pa de o²mn.	0	Couleur de chair.	Couleur de chair, paraît blanc à cause du s Pé.	Le se oxide, et du o²mn se Pe	Fort dégagement de cl.
$\dot{\dot{M}}n^2$	id.	id.	Dépôt de o²mn.	Dépôt de o²mn	Dépôt de o²mn.	id.	id.	id.	id.
$\dot{O}s$	Brun, seulement par am.	Brun, l'aqub doit être basique	Brun, seulement par am.	Brun, So²n², (Sn brune), rePé par am.	Brun, seulement par am.	Noir, inS exc.	Brun noir, par un A	Poudre noire d'os réduit.	Dégage l'o⁴osdeses combinaisons
$\ddot{A}s^2$	Blanc, très-S clh, a, hclam.	Blanc, So²n², inS a, hclam.	Brun-rouge, très S o²n², am; peu Sa.	Blanc jaunâtre, assez So²n².	Blanc, très-S a, clh, hclam.	Jaune clair, seulement par un A	Jaune, Sok, am, o²cok, tarde à se former.	os réduit.	0
$\dddot{A}s^2$	0	Blanc, Sag o²n², a.	Jaune pâle, très-Sa, o²n², am.	Blanc jaunâtre, très-S o n².	0	Jaune, seulement par un A Etu.	Jaune par un A, le repos ou la chaleur.	id.	0 Si le o⁵am.
Si	Blanc, Sclh Etu	Blanc, So²n² ou ok.	Blanc, So²n² Etu.	Blanc-jaunâtre, So²n² Etu.	Blanc, So²n² Etu.	Ge. (Sn concentrées), floc. (Sn Étues)	Gélat., incomplétement.	0	Blanc, (Sn concentree)

	Potasse caustique.	Ammoniaque.	Carbonate de potasse.	Bicarbonate de potasse.	Carbonate d'ammoniaque.	Prussiate jaune de potasse.	Prussiat. rouge de potasse.	Phosphate de soude.	Acide oxalique.
$\dot{C}d$	Blanc, inS ex.	Blanc, très-S ex.	Blanc, inS ex	Blanc (effervescence).	Blanc, inS ex.	Blanc-jaunâtre, pâle, S clh.	Jaune, S clh.	Blanc.	Pé S am.
$\dddot{T}e$	Blanc, S ex	Blanc, S ex	Blanc, S ex.	Blanc, S ex	Blanc, S ex	0	0	id.	0
$\dddot{S}b^2$	Blanc, inSex.	Blanc, inSex.	Blanc, inSex.	Blanc, inSex.	Blanc, inSex	Blanc, inS clh.	Léger trouble Sclh, tardif	Blanc, S clh.	Blanc, Sclh.
Mo	Brun-noir, inS ex	Brun-noir, inS ex.	Brun-noir, peu S ex	Brun-noir, peu S ex.	Brun-noir, S ex.	Br.-rougeâtr.	Brun-rougeâtre.	Brun-noir.	0
$\ddot{M}o$	Brun-noir, volumineux, inS ex.	Brun-noir, volumineux, inS ex	Brun clair, S ex	Brun clair, S ex	Brun-clair, S ex.	Brun	Brun	Blanc-brunâtre	0

ET LES BASES Se SE COMPORTENT AVEC LES PRINCIPAUX RÉACTIFS.

Acide sulfureux.	Caractères particuliers : autres réactifs; propriétés des acides, des sels, etc. (*) Les corps organiques non volatils
Décoloration.	Le o^7mn^2ok est peu Saq, Se dans une Sn de *ok*, il passe du rouge au vert et se change en o^7mn^2 *ok*; un A le rend de nouveau rouge, et il se dépose une poudre brune. L'*am* ou les *o²c alcas* ne produisent pas cet effet. —Liquide d'un rouge intense, qui donne promptement du o^2mn vers 30°; non volatil. Tous les sels plus ou moins *Saq* et la Sn est rouge. (*) Presque toutes les substances organiques, même le papier à filtrer le réduisent aisément en o^2mn^2 ou en omn à chaud.
id	Le o^3n^2ok n'est S que dans une Sn de *ok*. Le o²c de l'air suffit pour détruire cette combinaison. — Inconnu à l'état de pureté. Les sels sont verts. Le o^7mn^2 est encore plus facile à décomposer que le o^7n^2, les As le colorent en rouge et il se dépose du o^2mn (*) Même effet que sur le o^7mn^2 surtout par le concours du o^3s.
Noir, *os* réduit, tarde à se déposer.	o^3s *ofe*=noir foncé (*os* réduit). La Sn aqueuse de l'o^4os+*alca* donne une couleur jaune et n'a pas l'odeur de l'o^4os.—Masse blanche et cristalline, très fusible, volatile, d'une odeur forte, peu Saq. (*) Plusieurs corps organiques tels que l'alcool et l'acide *a*, réduisent le o^4os dans ses Sns au bout d'un certain laps de temps.
	o^3s *ocu*+o^5as^2alca neutre=bleu verdâtre pâle.—Masse blanche et opaque déliquescente; Saq, fusible et volatile avec transformation en o^5as^2. Les sels à bases d'alcalis sont les seuls qui se Sont bien à l'état neutre comme à l'état A. Les autres se Sot dans un excès d'A. (*) Modifient beaucoup ses propriétés. Le mieux est d'employer le *hsam* et de réduire le sulfure à l'état métallique.
	o^3s *oca*=vert serin par *am* ou *ok*, S *ok* et *am*, S *clh* —Poudre blanche ou masse blanche, vitrée, aigre, à cassure conchoïde, transparente ou non, moins *Saq* que le o^5as^2, volatile, fusible en vase clos; S As et *alcas*. Les sels alcalins sont *Saq*. Les autres sont S As. (*) Modifient beaucoup ses propriétés. Le mieux est d'employer le *hs* ou le *hsam* et de réduire le sulfure obtenu.
	Poudre blanche, inS As excepté le *fh*; S *alcas* avant la Cn; devient S As par la Cn avec *ok* ou *ana*, o^2cok, o^2c *ana*, o^3n^2ok, etc. La Sn Éée, humectée par *clh*, et reprise par l'eau laisse le o^3as inSble.

Hydro-sulfate d'ammoniaque.	Hydrogène sulfuré.	Baguette de zinc.	Caractères particuliers : autres réactifs; propriétés de l'oxide, de l'hydrate, des sels, etc. (*) Les corps organiques non volatils
Jaune, inS ex.	Jaune, inS*ok*, am, o^2cok	Paill. grises, (*cd* réduit)	Brun-rouge, du moins à l'état de poudre; fixe. L'hydrate est blanc, perd son eau par la caléfaction. —Très-S As. Les sels in*Saq* sont S As. (*) Empêchent la Pn par les alcalis, mais pas la Pn par o^2c *ok*.
Brun, S ex	Brun.	Masse noire, volumineuse (*te* réduit).	Blanc, fusible, volatil sans donner de sublimé cristallin, très-réductible, peu So^3n^2, plus à chaud qu'à froid. Très S *clh*: la Sn saturée rend l'eau laiteuse; le *clh* dissipe le trouble. Les composés du *te* in*Saq* sont pour la plupart S *clh*.
Rouge, S ex.	Rouge, par repos ou Ba.	Poudre noire, (*sb* réduit.)	Blanc, fusible, se sublime complétement hors du contact de l'air en aiguilles cristallines; très-réductible, inS o^2n^2, S *clh*: l'eau trouble la Sn, le *clh* la clarifie. Presque tous les sels in*Saq* se Sot *clh*. (*) Empêchent le trouble occasioné par l'eau, mais pas la Pn par *hs*
Brun-jaune, S ex	Brun-noir, tarde à se former		L'hydrate est noir, la Cn à l'air le convertit en o^2mo, très-S *clh*, la Sn est très-foncée et brune. Les sels contenant un A très-volatil se décomposent par la calcination à l'air, il reste du o^2mo.
id.	Brun, tarde à se former.		Brun noir, inS As, l'hydrate est brun, volumineux, S As en une Lar brunâtre, un peu *Saq*, un sel tel que le *hclam* suffit pour le Pe de l'eau. Le cl^2mo est noir, très-fusible et volatil Saq; la Sn est noire, brune ou jaune suivant la quantité de l'eau.

/

ANALYSE QUALITATIVE D'UNE MATIÈRE STE : MANIÈRE DONT LES ACIDES

	Potasse caustique.	Ammoniaque.	Carbonate de potasse.	Bicarbonate de potasse.	Carbonate de soude.	Carbonate d'ammoniaque.	Acide oxalique.	Iodure de potassium.	Protochlorure d'étain.
Pt	0	Vert et cristallin	Brunâtre, se dépose tard.		Brunâtre, se dépose tard.	0	0	Noir éclatant, se dépose tard.	Coloration en rouge-brun.
$\dot{Pt}$	Jaune, inSAs, S excès à chaud.	Jaune, inSAs, S excès à chaud.	Jaune, inSex., même à chaud.	Jaune, inSex., même à chaud.	0	Jaune, inSex., même à chaud.	0	Brun.	Coloration en brun-rouge foncé.
Pd	Jaune brun, abondant, S excès.	Jaune brun, S excès : Sn incolore.	Brunâtre, Sex, re Pé par Bn	Brunâtre, S excès.	Brun, moins S excès.	Ne fait que décolorer la Sn.	0	Noir.	Brun foncé.
$\ddot{R}h$	Brun-jaune, gélatineux, par Bn.	Jaunâtre, abondant, S clh Étn.	Jaunâtre, tarde à se former		Jaunâtre, tarde à se former.	Jaunâtre, tarde à se former.	0	Couleur très-foncée, puis léger Pé.	Fait passer la Sn au brun foncé.
$\dot{Ir}$	Décoloration, léger Pé noir-brunâtre.	Décoloration, léger Pé noir-brunâtre.	Rouge-brun, se re St avec décolorat.	Décoloration sans Pé.	Décoloration, la Lur bleuit par Bn.	Décoloration après quelque temps.	Décoloration après quelque temps.	Décoloration.	Brunâtre clair.
$\ddot{Os}$	Noir, par Bn ou le repos.	Brun, au bout de quelque temps	Noir, au bout de quelque temps.	Noir, par Bn seulement.	Noir, après quelque temps.	Brun, au bout de quelque temps.	0	Noir, après un long repos.	Brunâtre.
$\dddot{Au}$	Faible Pé noir, après quelque temps.	Jaune (or fulminant).	0	0	0	Jaune, or fulminant, effervescence.	Brun-foncé, se réduit par le repos ou Bn.	Vert-jaunâtre.	Pourpre de Cassius in S clh.

	Potasse caustique.	Ammoniaque.	Carbonate de potasse.	Bicarbonate de potasse.	Carbonate d'ammoniaque.	Prussiate jaune de potasse.	Prussiate rouge de potasse.	Phosphate de soude.	Acide oxalique.
Ag	Brun-clair, inS excès, Sam	Brun, très-S ex. ou sels d'am.	Blanc, S am.	Blanc, S am.	Blanc, S excès.	Blanc.	Brun-rouge.	Jaune, S am.	Blanc, S am
$\dot{Pb}$	Blanc, S excès.	Blanc, inSex. (tarde à se former avec aopé.)	Blanc, inSex. Sak.	Blanc, inSex. Sak (effervescence).	Blanc, inS ex. Sak.	Blanc.	0	Blanc, S ak.	Blanc.

ET LES BASES Sq SE COMPORTENT AVEC LES PRINCIPAUX RÉACTIFS.

Prussiate jaune de potasse	Prussiate rouge de potasse	Phosphate de soude	Hydro-sulfate d'ammoniaque.	Hydrogène sulfuré.	Cyanure de mercure	Protonitrate de mercure.	Protosulfate de fer	Baguette de zinc.	Caractères particuliers de l'oxide et des sels. (*) Les corps organiques non volatils
0	0	0	Brun noir, tard, S ex.	Noir, tard	0	Noir.	0	Poudre noire (*pt*).	Noir, le cl^2pt est brun foncé, inSaq, S cl^2pt et *clh*, se change en cl^2pt à chaud par R. (*) N'empêchent pas la réaction de *am*, mais par o^2ok ou o^2cam la Lur ne fait que noircir après quelque temps
cl^2pt + cl^2k	cl^2pt + cl^2k.	0	Brun-noir, S ex	Brun, tard.	0	Jaune rougeât. et abondant.	0	Poudre noire (*pt*).	L'hydrate est une poudre jaune. Le cl^2pt est Saq et *alco*, se change en cl^2pt vers 320°. (*) Masquent la couleur verte du Pé formé par *ok*, la Lur se colorant en noir. Le cy^2hg Pe une Sn de o^2pt après qu'on y a ✝é de l'*alco* et expulsé ce corps par une douce chaleur
Gelée jaune et verdâtre, tard	Gelée, tard.	Brun.	Noir, inS ex	Noir	Blanc jaunâtre, S *clh*	Noir-verdâtre.	0	Poudre noire (*pd*)	L'hydrate est jaune-brun, perd son eau par la caléfaction et noircit. Le cl^2pd se forme en Sant le *pd* dans R. La Sn est brun-rouge. (*) Empêchent le Pe par *ok*, pas par cy^2hg
0	0	0	Brun, inS ex	Brun, tard.			0	Poudre noire (*r*).	Noir. L'hydrate brun ne perd son eau que par une Ca prolongée. Cé it est in Saq. Réductible par Ca avec *c* ou *h*. Lé avec o^2s^2ok, il est Saq. Les Sns Écés avec du *clh* et reprises par l'eau sont roses
Décoloration	0	Décoloration, tard	Brun, S ex	Brun, tard	0	Brun très-clair	Verdâtre sale, tard	Poudre noire (*ir*)	On ne peut l'isoler. Comme le *r*, le *ir* ne se St dans R qu'allié au *pt*. Le *ir* ne se St pas par *o*. La dans le o^2s^2ok. La Ca dans le gaz *h* réduit ses sels. Le cl^2ir Sé est rouge très-foncé avec une teinte de brun
0	0	Noir, tard	Jaune-brunâtre, inS ex.	Jaune-brunât., tard	0	Blanc-jaunâtre.	0	Poudre noire (*os*)	Noir. Le cl^2os non uni à d'autres chlorures se décompose par l'eau en o^4os qui se St et en *os* qui se Pe. Ses composés exhalent l'odeur du *cl* par En avec o^2n^2 et se réduisent par Ca avec *h*
Coloration en vert d'émeraude.	0	0	Brun-foncé, S ex.	Noir	0	Noir	Brun-foncé, (*au*).	Enduit brun vol. (*au*)	L'hydrate est jaune-brun. Le cl^3au obtenu en Sant le *au* dans R se change en *clau* à 230°. Chauffé davantage, il se résout en *au* et *o*, comme tous les composés de *au*. (*) Réduisent l'or. Le cy^2hg Pe une Sn d'or, après qu'on y a ✝é de l'alcool et expulsé ce corps par la caléfaction

Hydro-sulfate d'ammoniaque.	Hydrogène sulfuré.	Baguette de zinc.	Iodure de potassium.	Chromate de potasse.	Acide hydro-chlorique	Caractères particuliers. Autres réactifs, propriétés des oxides, des hydrates, des sels, etc. (*) Les corps organiques non volatils
Noir, inS excès	Noir.	Argent réduit	Blanc jaunât., Sex., inS *am*, o^2n^2	Rouge-brun, S n^{2}Elo, m_2 *og*	Blanc. très Sam, inSAs.	o^2sofe = blanc (*ag.* réduit) cl^2sn en petite quantité = blanc, en grande quantité = brun. — Poudre gris-brun, noircit au soleil, très SAs. Presque tous les sels inSaq sont S o^2n^2. (*) N'empêchent pas le Pe par *clh*.
Noir, inS excès.	id	Plomb réduit	Jaune. S excès	Jaune,	Blanc, Saq *ok*	o^2s Étu = blanc peu ou inSAs Étus, S *ok*. Jaune rougeâtre, fusible volatil au rouge blanc et à l'air, très-réductible, très Sa et o^2n^2. Presque tous les sels inSaq sont S o^2n^2. (*) Peuvent empêcher le Pe de peu de *og* 6 par o^2s mais pas par *hs*

ANALYSE QUALITATIVE D'UNE MATIÈRE STR : MANIÈRE DONT LES ACIDES

	Potasse caustique.	Ammoniaque.	Carbonate de potasse	Bicarbonate de potasse	Carbonate d'ammoniaque.	Prussiate jaune de potasse.	Prussiat rouge de potasse	Phosphate de soude	Acide oxalique.
$\dot{Hg}^2$	Noir, inS excès	Noir, inS excès	Jaune sale, noircit par Bn	Blanc, [illegible] effervescence [illegible]	Gris ou noir	Blanc, [illegible]	Rouge-brun, blanchit.	Blanc	[illegible]d
[illegible] c l'Hg	Jaune, inS ex., ou blanc, s'il y a du *helum*	Blanc inS excès	Rouge brun, inS ex., ou blanc, s'il y a du *helum*	Brun-rouge (effervesc.), Rouge brun foncé, après quelq. temps.	Blanc	Blanc, bleuit	Jaune / 0	Blanc. / Léger trouble	Blanc / 0
Bn	Blanc, inS excès	Blanc, inS excès	Blanc, inS excès.	Blanc inS ex., (effer.)	Blanc, inS ex (effer.)	Blanc, inS *c/h.*	Jaune-pâle, S *c/h.*	Blanc.	Cristallin, tarde à se former
$\dot{Cu}$	Bleu, noircit ou verdit par Bn avec *ok*	Verdâtre, très-S ex.; de la Sn bleue [illegible] par Bn ou repos	Bleu, noircit et devient pesant par Bn	Verdâtre-clair, S ex. Sn bleue (rare claire).	Vert-clair S ex., de la Sn bleue le *ok* Pe le noir par Bn ou repos.	Brun-rouge, inS *c/h.*	Jaune-vert, inS *c/h.*	Blanc-verdâtre, Sam., a Sn bleue est Pée en noir par *ok* et Bn	Blanc verdâtre
$\ddot{Cu}^2$	Blanc ou jaune-brun, avec *ok*	Colore la Lur en bleu à l'air	Jaune	Jaune.	Colore la Lur en bleu à l'air	Blanc, devient rouge brun à l'air	Rouge-brun	Blanc, devient bleu verdâtre par l'oxidation.	Blanc, devient vert-bleuâtre
Sn	Blanc, S ex., l'Bn ou le repos Pe du sn de la Sn.	Blanc, inS excès.	Blanc, inS excès	Blanc, inS excès.	Blanc, inS excès.	Blanc, gélatineux	Blanc, S *c/h*	Blanc	Blanc
$\ddot{Sn}$	Blanc, S excès.	Blanc, S excès.	Blanc (effervesc.), S ex., rePe par repos	Blanc, inS ex., (effervescence).	Blanc, inS ex., (effervescence)	Gelée par le repos	[illegible]	Blanc	0

	Chlorure de barium.	Acétate de plomb.	Nitrate d'argent.	Protonitrate de mercure.	Nitrate de chaux.	Caractères particuliers : autres ré[actions] NOTA. Les sels sont supposés
$\dot{S}$	Blanc, inS *o/n²* ou *c/h.*	Blanc, So²n² Étu et en grand excès	Blanc crist., seulement d'une Sn concentrée	Blanc, So²n²	*Soq*, mieux c h ou o n² très-Étu, rePe par *alcoo*	Masse asbestiforme, fume à l'air, le[s] ... sont tous *Soq* sauf ceux de *ba*, *str*, ...
S	Blanc, très-S *c/h*	Blanc, So²n² Étu	Blanc, So²n² ou am.	Gris (*hg* réduit), So n²	Blanc, S beaucoup d'eau	*hr* = dépôt de s au moins par *o/s* ou ... inSaq sont S *c/h*. Ceux des alcalis sont ...

ET LES BASES Ss SE COMPORTENT AVEC LES PRINCIPAUX RÉACTIFS.

Hydro-sulfate d'ammoniaque.	Hydrogène sulfuré.	Baguette de zinc.	Iodure de potassium.	Chromate de potasse.	Acide hydrochlorique.	Caractères particuliers : autres réactifs, propriétés des oxides, des sels, etc. (*) Les corps organiques non volatils
Noir, inS ex., inSam, Sok(?) reste du hg).	Noir	Enduit gris (hg réduit).	Jaune-verdât, puis noirât., S excès.	Rouge	Blanc inSAs simpl., noircit par am.	Noir. Une douce chaleur le transforme en ohg et en hg. Plusieurs acides produisent le même effet surtout en présence d'alcalis. — Quelques sels neutres, p. ex. le o²n² ohg², donnent avec l'eau un sursel qui se St et un sous sel qui reste. Presque tous les sels inSaq sont S o²n²
Noir, inS ex à froid, inSam, S ok.	Noir	id.	Rouge de cinabr., S ex., S clh.	Jaune-rouge.		Déposée sur une pièce en or, une goutte de hg Ss laisse une tache blanche lorsqu'on y plonge un fil de cuivre. Déposée sur une feuille en cuivre, elle y laisse aussi une tache blanche, après quelque temps. — Cristallin et rouge. Se décompose en o et hg par la Ca. Presque tous les sels inSaq sont SAs. (*) Modifient ses propriétés. Les meilleurs réactifs sont le hs ou une lame de cu, après avoir Ss le hg, s'il y a lieu, par l'am. On peut traiter un mélange épais à la distillation par o²cono.
Noir, inS excès.	Noir, très-réductible.	Masse noire spong. (Bi réduit).	Brun, très S excès.	Jaune, So²n² Étu.		Jaune, fusible, très-réductible, très-SAs. L'eau trouble les Sas. Le o²n² dissipe le trouble. Les sels inSaq sont SAs. (*) N'empêchent pas la Pu par l'eau et les alcalis.
Noir ou brun foncé	Noir ou brun-foncé.	Enduit noir (cu réduit)	Blanc, S excès. Enlevez la Lu[illegible] surnageante au Pé.	Brun rouge, très-Sam (Sol d'un vert d'ém.), S o²n² Étu		Noir, pulvérulent, fusible à une haute température, assez réductible, très-SAs. La Sn est ordinairement blanc, celle par clh est d'un vert d'émeraude. L'hydrate est bleu, perd son eau à 100°. Le o²socu résiste à une forte chaleur. Les sels inSaq sont S As. (*) Empêchent la Pu par ok et souvent la réaction de am. Réactifs les moins trompeurs : hs, prussiate jaune de potasse, lame de fer décapée.
Noir, inS excès.	Brun.	id.	Blanc.			Rouge de cuivre, sa poudre est rouge de cochenille. Se change en ocu par la Co à l'air. Un excès de clh peut seul le Sre sans altération. La Sn est brune, elle verdit à l'air par l'oxidation. Presque tous les sels inSaq sont SAs. Le o²n² transforme aisément le ocu² Se en ocu.
Brun, S ex., surtout s'il y a excès d'[illegible]	Brun-foncé.	Paillettes gris-blanc (sn réduit).	Blanc-jaunâ., rougit, S ex., S clh.			Poudre noir-gris, inflammable; l'hydrate est blanc et plus SAs que le am Cé à l'abri de l'air. Le cl²sn rend l'eau laiteuse, le clh dissipe le trouble. La plupart des sels inSaq sont Sclh au moins avant la Co. (*) Peuvent empêcher la Pu par les alcalis.
Jaune S excès.	Jaune par Bu ou le repos.	Blanc gél. (sam) dégag. de [illegible]	0			Blanc ou jaunâtre. La Co le rend inSAs; recouvre sa Sbté par la Ca avec o²cok; infusible, obtenu par o²n² il est presque inSAs; Pé par am, il est SAs. Les sels inSaq sont d'ordinaire Sclh avant la Co. (*) Peuvent empêcher la Pu par les alcalis.

actifs, propriétés des acides et des sels.

neutres; il faut en général neutraliser l'excès d'acide par un alcali.

---

o²saq est un liquide incolore, huileux, volatil sans décomposition, attire l'humidité de l'air. Les sels neutres ou acides et opb; les sels basiques, excepté ceux des alcalis, sont inSaq.

---

clh Étu. Gaz non permanent, d'une odeur piquante, Saq, Salco, réduit le au, ag, hg, etc. La plupart des sels très-Saq. Les As en dégagent le o²s.

ANALYSE QUALITATIVE D'UNE MATIÈRE ÊTR : MANIÈRE DONT LES ACIDES

	Chlorure de barium.	Acétate de plomb.	Nitrate d'argent.	Protonitrate de mercure.	Nitrate de chaux.	Caractères particuliers : autres re[illegible] NOTA. Les sels sont supposés
S'	0	0	0	0	0	*clh* mieux o^2s à l'Bn = développement à l'Bn, = développement de o^2n. — Se dans
Ṡ	0	Blanc, peu S [illegible] n', très S [illegible]	Blanc, brunit et noircit	Noir (*hg*), [illegible]S $o\ n'$.	0	*clh* au [illegible] n' = développement de o^2s brunit et noircit surtout par Bn, suivant [illegible] ou cl^2cu = noir par Bn. Inconnu,
Ṡe	Blanc, [illegible]S [illegible] n',	Blanc, [illegible]S $o\ n'$	Blanc, S $o\ n'$	0	Blanc, So n'	*clh* à l'Bn = développement de *cl* et St [illegible] or
Ṅ'	0	0	0	0	0	o^2n' ou nitrate + *clh* St l'or ; on crie par une So d'indigo dans le o^2s et mêlée du o^2n' par o^2s — Le sel solide qu'on avec [illegible] eau, se laisse distiller, le plo
N'	0	0	Blanc, peu *Sag*.	0	0	o^2n' ou nitrite + *clh* ne St pas l'or ; par un froid intense, gazeux et rou[illegible] en vases clos donne du *az*.
Cl	0	0	0	0	0	Le o^2s concentré décompose le o^2cl', oxichlorate = rien, au moins à la tempéra[illegible] parmi ses sels, ceux de *ok* et d'*am* sont
Cl'	0	0	0	0	0	o^2s, *hs*, *clh*, *alcus* et éther décomposent avec du *clh*, ils donnent du *cl* Hydra[illegible] peu *Sag*. Beaucoup sont déliquescents.
Br'	Blanc, *Sag* en excès.	Blanc, *Sag* en excès	Blanc, So^2n' en excès	Jaune-clair, So^2n'	0	o^2s, *hs*, *clh*, *brh*, *alcus* et éther de[illegible] sels se distinguent, comme les chlorates
I'	Blanc, So^2n'.	Blanc, So^2n'	Blanc, S o^2n' ou *am*	Blanc, S $o\ n'$	Blanc, S o^2n'	*clh* dégagement de *cl*, *hs* brun[illegible] iodates alcalins sont seuls bien *Sag*, les
P̈	Blanc, *Sclh* ou *hclam* en excès	Blanc, [illegible]S *a*, So^2n' en excès.	Jaune d'œuf, très-S o^2n', *a*, *am*.	Blanc, S o^2n'	Blanc, S o^2n' ou *hclam* en excès	Sel de *amg* + o^2p^2*am* neutre = blanc, [illegible] faut employer ceux de *pt*, il se[illegible] neutre, et sels neutres sont *Sag* ; la Co[illegible] fois difficile à distinguer des bases.
P'	Blanc très *Sclh* ou *hclam*	Blanc, So^2n', [illegible]S *a*.	Brun ou noir (*ag* réduit)	Gris (*hg* réduit).	Blanc, très-S o^2n', peu S *hclam*.	Liqueur épaisse, sirupeuse, très *Sag*, S*hs*, les Sos, comme le o^2p^2 lui-même, [illegible] ou moins phosphoré.
Ċ	Blanc, S*hs* avec effervescence.	Blanc, So^2n' ou *a* avec effervescence.	Blanc jaunâtre ou brunâtre, So^2n', *a* ou *am*	Gris jaunâtre ou noir, S o^2n' avec effervescence	Blanc, S*hs* avec effervescence.	Gaz incolore, inodore, non permanent, nent, mais *Sok*, les seuls carbonates alca[illegible]
B	Blanc, très S excès, S *hclam*, S *a*	Blanc, peu S excès très-S *a*	Blanc, peu S excès, peu *Sag* très-S *a*.	Blanc jaunâtre ou gris, S excès, S o^2n'.	Blanc, S excès, S *a*, S *hclam*.	Le o^2s déplace le o^2b, dans ses sels, par sels à bases d'alcalis sont bien *Sag*, les

ET LES BASES Ss SE COMPORTENT AVEC LES PRINCIPAUX RÉACTIFS.

---

actifs, propriétés des acides et des sels.

neutres; il faut en général neutraliser l'excès d'acide par un alcali.

---

de o^2s sans dépôt de *s*, *hs* = dépôt de *s*, après l'Bn avec *clh*, cl^3au = dépôt d'or à l'Bn, après l'Bn avec *clh*, o^2n l'eau, il se décompose par la concentration. Tous ses sels sont *Saq*.

avec dépôt de *s*, sels de *ohg* ou cl^2hg=blanc, long-temps suspendu, non altéré par Bn ou le repos, ou bien=blanc, qu'on verse un *grand* excès du réactif dans le *so* Ss, ou qu'on verse du *so* Ss et en grand excès dans le réactif. Sel de si ce n'est en combinaison avec des bases.

transformation du o^5se en o^4se. — Liquide incolore qui se décompose au delà de 280° en *o* et en o^4se. Le o^2s

tal de o^2sofe s'entoure d'une couleur brun-noir foncée dans le o^5n^2 ou nitrate + o^3s. Colorée faiblement en bleuâtre avec un peu de o^3s et de cl^2na, la Ss se décolore ou jaunit par Bn. Mêlé avec de la limaille de *cu*, le sel solide développe laissé tomber dans une Ss neutre de cl^2fe sur du *ac* + *hg* liquide, donne une tache noire. Il est toujours combiné part de ses sels sont *Saq*. Ses sels fusent sur la braise.

mêlés avec o^3s ou *a*, ou distillés, les nitrites Ss laissent dégager du *on* qui devient rutilant à l'air. — Liquide et incolore lent à la température ordinaire; *Saq* avec décomposition partielle; l'Bn à l'air convertit les nitrites en nitrates; l'Bn

du *cl* et du *o* se dégagent à chaud; o^3s, *hs*, *clh*, *alcas* + o^2cl^2 = rien, même à chaud. o^3s concentré ou *clh*, + un ture ordinaire. Hydrate solide, très-déliquescent, incolore, très-stable, ses vapeurs enflamment du papier sec; peu *Saq*. La plupart déliquescents et stables.

le o^5cl^3 même à froid, arrosés de o^3s concentré, les sels dégagent à froid du o^4cl^2 jaune-verdâtre avec violence; échauffé te liquide, cède facilement son *o* aux corps combustibles, l'Bn le change en *cl* et en *o*; parmi ses sels, le o^5cl^2ok est

composent le o^5br^2, même à froid, arrosés de o^3s concentré, les sels dégagent à froid du *br*. — Hydrate liquide. Ses par leur faculté oxidante.

(*i*), S excès, qui Pe du *s*; o^5s=brun (*i*), S excès. — Hydrate cristallin, très-*Saq*, se combine avec o^3s et o^5n^2 etc. Les autres sont So^5n^2.

surtout par Bn ou par *am* ou o^2cam. — Flocons blancs. L'hydrate est une masse vitreuse, déliquescente; chauffé en vase volatilise sans résidu, s'il a la consistance de sirop. Les phosphates alcalins sont les seuls qui soient bien *Saq*, à l'état les rend inSaq; on leur restitue leur Sbté par l'Bn avec o^3s concentré ou par Cn avec o^2cok. Les sels in*Saq* sont par-

dont on ne peut même la dépouiller entièrement. Les sels alcalins sont les seuls qui soient bien *Saq*. Les autres sont duisent le *au*, *hg*, *cu*, etc. La Cn les change en phosphates; par la chaleur le o^3p^2 donne aussi de l'hydrogène plus

peu *Saq*, trouble les eaux de *oca*, de *oba* et de *osr*, le Pé disparaît par un excès de o^2c; le *aopb* donne un Pé perma-lins sont bien *Saq*, tous sont inS *alcas*. — Les carbonates font effervescence avec les As.

en voie humide. Terre incolore, transparent, fixe, fusible, *Saq* et *alcas* d'où il se cristallise en paillettes blanches. Les autres sont peu *Saq*, mais Sàs ou sels.

ANALYSE QUALITATIVE D'UNE MATIÈRE ÔTÉ : MANIÈRE DONT LES ACIDES

	Chlorure de barium.	Acétate de plomb.	Nitrate d'argent.	Protonitrate de mercure.	Nitrate de chaux.	Acide nitrique.	Acide sulfurique.	Caractères
S H.	0	Noir, inS o^3n^2, inS *ok*.	Noir, inS o^3n^2, inSam.	Noir, inS o^3n^2.	0	Met le *s* à nu, surtout à chaud, et en oxi. au moins une partie.	Dégage du *hs* de la plupart des *s* x en poudre à chaud.	Gaz incolore, o^3n^2 fumant, est organiques ne
Se H.	0	id.	id.	Noir, inS o^3n^2 froid.	0	Même réaction.	Même réaction.	Gaz en tout
Cl H.	0	Blanc crist., peu Saq, So^3n^2 Étu.	Blanc caséeux, inS o^3n^2, très-Sam.	Blanc caséeux, inS o^3n^2 froid.	0	Met le *cl* à nu, surtout à chaud.	Dégage du *clh*, des *cl* x à chaud. 1)	Gaz incolore des vapeurs b 1) Le *clo*a
Br H.	0	Blanc, presque inSaq, So^3n^2	Jaunâtre, inS o^3n^2, Sam avec lenteur.	Jaunâtre, inSo^3n^2 à froid.	0	Met le *br* à nu, surtout à chaud.	Dégage le *br* des *br* x à chaud. 1)	Gaz très-aus *br* x ressemble de nouveau, ce 1) Le *br*ᵃ*h*,
I H.	0	Jaune-rougeâtre inSaq, S à froid et concentré, So^3n^2	Blanc-jaunâtre, inSo^3n^2, presque inSam.	Jaune ou gris-verdâtre, inSo^5n^2.	0	Met le *i* à nu, surtout à chaud.	Dégage l'*i* des *i* x à chaud 1)	Gaz très-sen S *clh*, o^3n^2 ou 1) L'amidon
F H.	Blanc, S*clh*.	Blanc, S*clh*.	0	0	Blanc gélat., So^3n^2 en présence du *f*ᵇ*si*.	Ne fait qu'augmenter l'énergie du *fh*.	Dégage le *fh* des *f* x, surtout à chaud. 1)	Liquide inco du *o*ᵇ*si* par le *f* x sont S*clh* 1) La topaze
*f*ᵇ*si* + 6*ro*.	Crist., après quelq. temps, presque inS *clh* ou o^3n^2.	0	0	0	0	Même réaction qu'avec *o*ᵇ*s*, mais moins bien.	Dégage du *f*ᵇ*si*, puis du *fh* des sels, à chaud	*ok* ou sel de inS *clh*. *am* = à l'air, sans act Pé, elle laisse d
*y*ᵇ*n*ᵇ + 2*ro*.	0	0	0	0	0	0	Réaction semblable, mais moins bien.	Le *f*ᵇ*b*ᵇ + *f*ᵇ*k* l'eau. Le feu agi vantage que le résidu.

ET LES BASES SE COMPORTENT AVEC LES PRINCIPAUX RÉACTIFS.

particuliers : autres réactifs, propriétés des acides, des sels, etc.

---

non permanent, fétide, inflammable, cède son h au cl, br, i et aux corps très-riches en o tels que o^2fe^2, o azo absorbé complètement par une So de ok ou d'am, sa So dans aq se décompose à l'air ou à la lumière. Les corps modifient pas ses propriétés.

---

point semblable au hs, si ce n'est qu'il Pe les sels neutres de fer.

---

non permanent, très-avide d'eau, suffocant, donne du R avec o^5az^2 et du cl avec o azo, o^5pb^2, o^2pb, etc. Développe anches à l'approche d'une barbe de plume trempée d'am liquide.
désoxide le o^5s, le cl^2hg s'y St, le $clhg$ produit, à chaud, du cl^2hg, du o^5sohg et du o^2s.

---

logue au clh. Le cl lui enlève le h. Sa So dans aq St beaucoup de br; il forme une espèce de R avec o^5az^2. — Les ut aux cl x. Le cl les décompose tous et la Lur se colore par le br, l'agitation avec de l'éther sulfurique la décolore corps absorbant le br et prenant une couleur jaune d'or : le ok enlève le br à l'éther par l'agitation.
n'est point décomposé.

---

blable au clh, se décompose par cl, o^5az^2, o^2cl^2, les sels de o^3fe^2, etc. ; St de i. La plupart des i x sont inSaq, mais les i x Saq.
décèle l'i libre.

---

lore, très-volatil, très-caustique, très-Saq, indécomposable par o^5az^2, o^5s, cl, St le o^3si et donne un gaz, qui dépose contact de l'eau. La plupart des f x sont inSaq, le f^2k et le f^2na ne se Sat que dans une eau alcaline ; les autres ou o^5az^2, surtout en présence du o^3si.
et d'autres minéraux doivent être Cés d'abord avec o^2cak

---

ok, ou bien, si les Sns sont très concentrées, ona ou sel de ona, un petit à petit Pé gélatineux, des plus translucides et In de o^3si avec le sel de ok. Par la Ca les sels donnent du f^3si et un f x. — Le f^3si est un gaz incolore, suffocant, fumant ou sur le verre et Saq avec dépôt de o^3si. la Sn ($f^{11}si^3+6fh$) Éée seule, donne d'abord du f^3si ensuite du fh ; Éée avec le o^3si.

---

est semblable au $f^{11}si^3+f^3k^3$, mais le am, même à chaud, ne le St pas mieux que l'eau et se comporte avec lui comme t sur les fluoborates comme sur les fluo-silicates, mais avec plus de difficulté. — Le f^3b est un gaz incolore, fumant de f^3si à l'air, sans action sur le verre, Saq avec dépôt de o^3b. La Sn Éée avec le Pé avant sa déposition, ne laisse aucun

k

A (CORPS Pb PAR ... DE LEURS Sels NEUTRES OU Acides. — [illegible]

... Pb PAR Az DE LEURS [illegible]

Se : O²CS. — Distiller la So dans B, saturer la majeure partie de l'A par am, la So avec hg et assez de clh pour que l'hg se combine avec cl, et Ca le [illegible]

Tungstate de Pb ... HG. — Se Dose à l'état de hg quelque temps ... la matière est ... qu'elle ... en ... par clh, ... les sulfures avec le Pb dans [illegible]

[illegible] ... Se ... doivent être les par am ... opé par clh ... dans creuset de ... reprendre par ... et ne laver que peu le ... [illegible]

Se OCD. — ... le opé à chaud ... Pas Se O BI. ... creuset de por... ... la So ... [illegible]

... Se CL²AG. — Le le cl²ag Pb par clh de la So Alc de ... — le ou et ... et cl par Cu dans ... ou cl par la voie humide dans ... en par Cu [illegible]

Pb CT PD. — Convertir ... par Cu. — le ... de 0,833 ... clh et clh ... seule; alors on ... [illegible]

Pb OPB. — ... de ... par ... , ... par ... ou ... de l'alco et laver avec un ... [illegible]

Se O CU. — Sécher ... le Pb ... refroidissement. — le les ... Se, O²B². — ... la So avec ... par am, le ... de la Loc, pour le traiter par ... avec l'autre [illegible]

Concentration. — Concentrer la So dans B, ... assez d'alco pour que la So en contienne 60°, ... une So concentrée de clh ... am, ... de clh, et laver le Pb avec de l'alco ... un peu de clh.

Bore Se AU. — Par une douce chaleur ... la So ... dans As simples et ... — Ce jusqu'à commencement de ... (cl²pt + clh) + (clPm + clh) avec 3 parties ... , enlever les sels d'abord par ... par clh ... chaud et ... lavés par B ... contenant du cl ... de le et tout ... avec un peu de le. Traiter de nouveau la liqueur de même et ainsi de suite jusqu'à ce que tout ... Pb immédiatement ... par clham ... alco [illegible]

... Se O²W. — Purifier par l'As avec B le ... Pb par clh ou l'eau que ... seul, am, ... par Ca avec ... ou par ... seul. La Lo avec ... ne rend pas le ... [illegible]

Pb O²V. — Convertir ... par clham, ... Se ... [illegible]

O²MO. — Seul moyen de ... le ... beaucoup de corps par La avec ... et alors on traitant par ... [illegible]

Plonger une lame de ... la So par clh ... chauffer légèrement et ... tenir la Lo Alc par ... Pb. Dans l'analyse des ... de ... et de ab, il faut ... par Pb ... par ... et écarter ... la ab ... [illegible]

O²SB. — Pb par ... la ... de la So Alc ... , ... Ta et alors ... à la So.

... VOLATIL : TE. Le ... par ... + ... suffisante de ... [illegible]

... VOLATIL : AS. — le tous les sels, ... les corps fixes ... par clh ... des sulfures d'as ... cl et am, + ... à la So.

Sels neutres ou Alcal.

Pr par *oh*, sécher le $s^{a}os$ à une douce chaleur et porter sa teneur en *os* à 50 % à cause du *o* qu'il absorbe ; mieux : Dige
dépôt dans *h*. — *La volatilité du* $o^{a}os$ *permet d'Ir l'os de la plupart des corps, mais non de Ir* (p. 292). OS

par $cl^{a}sn$ ou $o^{3}p^{2}$. — Ir *o hg²* de *o hg* : traiter à froid par *clh* Éta la matière solide ou en Sn Étua et Fr après
contienne du $o^{a}n^{2}$, la Sre d'abord dans $o^{a}n^{a}$Éta ; $cl^{2}pb$ de $cl^{2}hg$ par *alco* ; ou en combinaison solide par sublimation ; HG
le vide et Cant dans *h*; *pb* par le même moyen sauf qu'on sèche le Pé avec le Fi dans l'air ; *cl* du *clhg* par Dige avec *ok* Se. et HG²

ocd ou *ocd* dans *clh*, Pr par $o^{a}c$ *ok*, brûler le Fi à part et convertir $o^{a}c$ *ocd* en *ocd* par Ca dans un creuset de porcelaine.
par *ok* Se en excès qui Pe *ocd* seul. Dans les composés sulfurés le peu de *ocd* immédiat. après $o^{2}sl$. CD
— Sre *bi* ou *obi* dans $o^{a}n^{a}$, écarter *clh*, Pe par $o^{a}c$ *am*, brûler le Fi à part et convertir $o^{a}c$ *obi* en *obi* par Ca dans
celaine. — Ir *pb* par Ca ménagée dans *cl* ; *pb* ou *opb*. Sre dans $o^{a}n^{a}$ (pas *clh*) et Pr à Bn *obi* par *ok* ou *ona* ; mieux + r BI
et Fr promptement ; *r* par Ca dans *h*.

d'autres métaux communs par coupellation, mieux par la voie humide ; les métaux nobles par inquartation et départ ;
avec 5 parties $o^{a}c$ *ok* + 4 parties $o^{a}c$ *ona*. AG
lement en Sant par *clh* les sulfures convertis en sulfates par le grillage, Éant avec $cl^{2}h$ et $o^{5}n^{2}$, reprenant par l'*alco*
sant $cl^{2}pd$ par Ca dans *h*. PD
ou, à chaud, par $o^{2}c$ *am* brûler le Fi à part et Cr le Pé dans le creuset de porcelaine ; ou par $o^{2}s$ Ér et Cr. — Ir
$o^{2}cr$ *et la plupart des chlorures par alco qui ne St pas* $cl^{2}pb$; $o^{2}v$ seulement par La avec $o^{a}s^{2}$ *ok* ; $o^{3}tr$, $o^{5}cr^{3}$, $o^{a}p^{2}$,
liquide ; $o^{2}s$ en Lant sans trop Cr avec *o*, *o ok*, reprenant par *ag* qui ne St que des traces de *opb*, *cl* par *h* ; dans les PB
ment après $o^{2}sn$. Le $o^{2}s$ *opb* est S $o^{a}n^{2}$ fumant.

brûler le Fi à part. griller *scu*, + r $o^{5}n^{2}$ au résidu et le Sre, Pr la Sn Bante par *ok*, Cr le Pé et le peser de suite après
nobles par coupellation. Dans les corps sulfurés le peu de *ocu* immédiatement après $o^{2}si$. — Voir *as*. CU
$o^{a}c$ *ona* en excès, Cr, reprendre par *ag*, laver le résidu avec *clh* puis avec *ag*. Cr et réduire $o^{2}r^{a}$ par *h*. — Ir $o^{2}fe^{2}$; Pr
réduire $o^{2}fe^{2}$ par *h* et le reSre à chaud par *clh*, ce qui le encore un peu de *r* qu'on convertit en $o^{2}r^{a}$ par Ca à l'air, R³
partie ; les *alcas* de *opd*, sauf qu'il faut Cr dans *h*, d'autres corps par La avec $o^{2}s$ *ok* qui rend le *r* Sag.

majeure partie de l'alco, détruire $o^{a}n^{2}$, *Pr au par* o^{a} *cle, moins bien par* $o^{a}n^{2}$ *obg²*, *le mieux par* os ; Cr l'au Pé. O³AU²
érat permettent de l'I de la plupart des corps. Le $o^{a}n^{2}$ fumant St des traces d'*au*. et OAU²

Pé. IR. — Cr dans *h* le $cl^{a}ir$ + *clok* ou le $cl^{a}ir$ + *cl* A *am*. — *Séparable par son inaltérabilité*. IR
Se : PT. — Cr dans l'air mieux dans *h* le *pt* Pé par *clham*. — Ir *ag* par $o^{a}s$ Bant, peu d'*ag* en Sant dans R et cherchant à Pe l'*ag* à l'état de $cl^{a}ag$, ou moins bien en Lant avec 3 parties d'*ag* pour Sre *pt* et *ag* par $o^{5}n^{a}$. L'inSolité de *pt* dans les A simples permet de l'Ir de la plupart des corps. Voir p. 296 pour l'analyse de la mine de *pt*. O²PT et OPT

$o^{a}n^{a}$, ou griller le $s^{2}w$ Pé par *clh* de sa Sn dans *sham*, pour obtenir du $o^{a}w$. — Ir $o^{3}al^{a}$ en traitant par un A et + ant de
avec un A et $o^{a}cok$, *ocu* en traitant la poudre par *clh* ou $o^{a}n^{a}$, Éant à peu près jusqu'à moitié et Sant par l'*alco* le W

par Ca dans *h*. — Ir *oba* = *opb* seulement ; $o^{2}si$ par $o^{2}s$ et *fh* : Ér et Cr, $o^{2}s$ par Ca, ou par $cl^{2}ba$: Ir le $o^{a}s$ *oba* du
en Fant $o^{3}si$ par $o^{2}c$ *am*. V
+ r à la Sn un excès de sham, *Étre*, *Pr* $s^{3}mo$ par clh ou a ; transformer $s^{3}mo$ en $s^{2}mo$ par Ca dans une cornue tarée.
ok, $o^{2}cona$ ou $o^{a}s^{2}ok$ qui rendent le *mo Sag* ; $o^{3}al^{2}$ en Sn Étue par $o^{2}c$ *ok* re Sre le Pé dans *clh* pour re Pr par *am* ; MO
sidu de l'Én avec $o^{a}n^{2}$, *o sr*, *oba*, *oca*, en traitant par un A et digérant la Sn avec $o^{2}c$ *ok*.
— Bar le corps stannifère avec $o^{a}n^{2}$ pour Ir *clh* et convertir sn en $o^{2}sn$, Cr avec $o^{2}c$ *am* le Pé ou le résidu de
la Lar avec le Pé, suivant que celle-ci contient ou non d'autres corps fixes, et peser le $o^{2}sn$. Analyser le
$o^{2}sn$ ou $cl^{2}sn$ + $cl^{a}sn$: + r la Sn peu à peu dans un grand excès de $cl^{2}hg$, chauffer le tout et Fr le SN
ag inséparable par *clh*, *as* inséparable par les moyens connus.

— Se dose d'après la composition du $s^{a}sb$, si une parcelle du sulfure se St sans résidu dans *clh* ; mieux : O³SB²
moitié du sulfure dans *h*, Sre l'autre moitié dans $o^{a}n^{2}$ fumant versé goutte à goutte dans un grand ma- O³SB
aiguisé à la fin avec du *clh* et Détr *s* par $cl^{2}ba$. — Séparable des métaux nobles par une double coupellation ; et
lide et exempt de toute autre substance métallique par Ca dans *h*. O²SB²
de $o^{a}n^{2}$ *et peser le* $o^{a}se$ *oba* ; *ou Détr* $o^{a}se$ *à l'état de se par* $o^{2}sam$ (voir *ocd*). — Ir $o^{3}cr^{3}$, *ou*, *onc*,
En contact avec *ag* le $cl^{2}se$ laisse déposer du *se* qu'on ne pèse qu'après une longue digestion. Avant d'Ir SE

comporte comme $o^{2}se$; mais le $cl^{2}te$ dépose dans l'eau du $o^{2}te$ et du *te*, et le $cl^{a}te$ du $o^{3}te$ qui se reSt
— *Avant de Pr par* $o^{2}sam$, *neutraliser par am un trop grand excès d'A libre*. TE

corps autres que $o^{a}n^{2}$ et $o^{3}as^{3}$, Ér la Sn avec un poids connu de *opb* fraîchement rougi et Cr le ré- AS³
tres que les *alcas*, + r un excès de $o^{a}n^{2}$ *ofe* bien Déte, puis un excès d'*am*, Ér et Cr ; mieux : doser et
vertis en sulfates par R. — Ir *oms*, *osc*, *onc*, *oco*, *fe*, *cu*, mais non $s^{5}al^{3}$ par Ca avec $o^{2}c$ *ok*. Avant d'Ir
AS²

[illegible]

Appendice aux [illegible]

[illegible]

Appendice aux corps [illegible]

[illegible]

MAIS Pés PAR *Sham* DE LEURS Sels NEUTRES OU *amales*.

corps Pés par ok.

sq *qui laisse l'om.* Les corps Ss, principalement l'*omg*, retiennent 1/, de o^2si dont on les dépouille, après les *fh* et o^2s concentrée le poudre des corps qui n'exigent pas l'emploi du *ok* pour devenir attaquables aux Ac, Er, des particules de matière non attaquées : on les Is par la lévigation. — *Le* o^2si doit donner, au chalumeau, un avec o^2c *ok*, Ëant avec *clh* et *aq*, humectant de *clh* et reprenant par *aq*, la Sn ne soit pas troublée par *am*. ✚ *de* à la Sn opérée à froid dans *clh* et *aq*, sécher le Pe à l'air, Sre o^2s seul par *clh* et *aq*, et Fr promptement ; et concentrant, si le o^2p^2 o^2al^2 contient peu de o^2si, y on ✚r assez pour qu'il y en ait les 3/4, *f* (voir p. 201). SI

Ss : OMN. — Le *omn* étant très-avide d'*o*, en opérant avec ce corps, il faut l'abriter contre l'air et agir promptement. — Ss Pe par Bu avec un excès de o^2c *ok* après l'Is des sels d'*am* par le même réactif laver à l'eau chaude ; ss Pe rarement par *ok*. — Ss Dête à l'état de o^4mn^3 formé par Cu du o^2c *omn* au rouge, de *omn*, o^2mn^2, o^2mn au rouge-blanc, ou à l'état de o^2s *omn* peu Cê et préservé d'un grand excès de o^2s — Ir *be*, *al*, *sr*, *ce*, *y*, *th* par *am* : Ir ensuite o^2al^2 et o^2be^2 d'un peu de *omn* par Bu avec *ok* en excès après avoir reSs le Pé dans *clh* ; *al* et *be* par *ok* ou o^2c *ok* en excès, sous une douce Bu, suivant qu'il y a peu ou beaucoup de sels d'*am* ; o^2cr^2 par un léger excès d'*am* ; peu de cl^2fe de cl^2mn par sublimation du cl^2fe, *co* par une crohte de o^2s *ok* ; *th* par une Sn saturée à chaud de o^2s *ok*, o^2mn^2 de *omg* par o^2c^2 *ok*. MN

Non Ss : NC. — Pé par *ok* ou le Co — Ir o^2cr^2 par Cu avec *ok* ou o^2c *ok*, o^2fe^2 par *am* après une ✚n suffisante de *clham* ; *al* et *be* par *ok*, *alcas* en combinaison solide par Cu dans *h* ; o^2p^2 en Cant avec o^2c *ok*, reprenant par *aq*, reSant par *clh* le *onc* qui reste seul et reFant par *am* ou *ok* laver avec *clham*. NC

Sels VOLATIL A L'ÉTAT D'HYDRATE : CL²ZC. — Ss détermine — *omn* par o^2cok. — Ir o^2cr^2 — de *onc* (ou par *am* en excès ?) ; *al*, *be*, *ce*, *y*, *th*, etc., par *am*. ZC

Moins VOLATIL. CL²CO. — Cr fortement dans *h* le *o co* Pé par *ok*, lavé et Cê. Si la Sn contient de l'*am*, ou des sels d'*am*, Fr ce par *sham*, reSre le Pé à chaud par o^2n^2 ou R pour reFr par *ok*. — Ir *al* par *ok*, *oco* et *osr* le mieux par *ham*. CO

lévigation avec 7 parties de o^2s^2 *ok*, épuiser la fonte successivement par *aq*, *clh*, *sham*, *aq* et *clh*, laver le o^2ta^2 TA

— Ir o^2cr^2 de o^2cr (récemment Pé ou Ss, mais exempts de tout acide libre sauf l'a) par *o* *opb* ; o^2fe^2 — *omn* ou *onc* ; en Cant longtemps avec o^2c *ok* en excès et reprenant par *aq* ; ou, si le corps est Ss, en Bant avec o^2cok, *oba*, *osr*, *oca*, auger o^2cr^2 ou o^2cr, reprenant par *aq* et Fant par cl^2ca : la Sn du o^2cr ne doit pas être Av, o^2s du o^2cr en Bant avec *clh* par *am* CR

à la Sn un grand | Non Ss : O²AL². — Ss Pe par *am*, mieux par o^2cam — Ir *ce*, *y*, *sr*, — de o^2fe^2 par o^2cok : reSre le laisser reposer en Pé dans *clh* pour reFr par *am*, o^2n^2 par o^2c *am* en ex. ; peu de *oca* par o^2c^2am, *omg* en traitant la avec un grand ex | Ss Ëtue par une Sn de o^2c^2ok, reSre dans *clh* pour reFr par *am* ou o^2cam ; *alcas* par o^2cam, o^2p^2 Pé. — Ir o^2s par Bu | en Cant pendant une demi-heure avec 3/4 partie de o^2si récemment Pé ✚ 3 parties de o^2c *oma*, reprenant ✚ n suf- | prenant par *aq*, Fant et lavant la totalité de o^2al^2, la majeure partie de o^2s et un peu de *oma* res-peu de *omn*, moins | tant, on Sre le corps dans *ok*, et Fr tout le o^2al^2 avec du o^2si et du *ok* par o^2si *ok* Ss dans *aq*. AL

oca et *osr* par *am*. | Ss O²BE². — Ss Pe par *am* — Ir o^2cr^2 par o^2s *ok* — de *th*, *ce*, etc BE

solide, mais Sclh Dêt *o* par Cu dans *h*, ou *s* Pé de la Sn par *ok*, ou un Pé par cl^2am ✚ cl^2h Ss, ou cl^2ag fourni par la avec o^2n^2 Ëtu et Pr le o^2fe^2 pour connaître le poids de l'*o* absorbé, ou le *sfe* par o^2c *oba* — de *oma*, *onc*, etc. - Ir *sr* ou par *sham*, *ce*, *th*, — *mn*, *ce* etc. par o^2s *ok*, o^2s^2 — de o^2al^2, o^2ti par Cu dans *h* reprendre par *clh* qui Ss *fe* seul, dans un *h* rendre la Sn légèrement basique par o^2cam, Bu, Fr, et répéter ces opérations jusqu'à ce que le o^2fe^2 se *c* (acier) par Dign à l'abri de l'air dans *aq* avec des traces de *clh* sur un gâteau Lé de 6 parties de cl^2ag, ou par Cu travers de l'eau de chaux ; ou en Sant *fe* seul dans *aq* à laquelle on ✚o par petites portions du o^2n^2 pour reprendre la poudre ou la limaille avec *aq* et l'exposant à l'air emporter le o^2fe^2 par la lévigation, humecter le résidu et l'exposer avec un peu de *clh* et traitant le résidu par une Sn de *ok* qui laisse le graphite ; *s* du *fe* par *clh* recueillir le *sh* dans Ëant, Cant le résidu avec 4 parties de o^2c *ok* et reprenant par *aq*. FE

forme de sous-sel qu'on doit transformer en o^2sr^2 par Bu avec *ok*) par *am*. ZR

Pé : OTH — Ss Pe par *ok*, *am* ou par une Sn saturée à chaud de o^2s *ok*. Dans ce dernier cas reSre le Pé dans de l'eau chaude et reFr par *am*. TH

Ss, OCE ou O²CE². — Ss Fant par *ok* : transformer *oce* en o^2ce^2 par Cu. — Ss sépare de beaucoup de corps en plongeant dans la Sn une croûte de o^2s *ok* plus que suffisante pour sa Sre. O²CE²

Ss Pe par *ok*. Y

O²U². — Ss Pe par *am*, laver avec *aq* et *clham*, et changer *ou* en o^2u^2 par Cu. — Ir *omg* — de *oma*, *oco* et *osr* — *oca* par *am*. U

par sham, mais non par ok.

par Bu que pour une Sn Ëtue dans o^2s et la Pé par Bu n'est Fable qu'avec *am*. — Le *tar* et le o^2ar empêchent moyens connus. Les titanates deviennent S *clh* par Cu avec o^2c *ok*, et Ssy par Dign avec o^2s ou par Lu avec o^2s *ok*. TI

ANALYSE QUANTITATIVE D'UNE MATIÈRE [illegible]

corps que ne sont Pés ni leurs Ses ni par As ni par Ames.
carbonate Ba. — Se Dte à l'état de s'sulf ou de ... Cés. BA

plus souvent par un sulfate dans ce cas l'alco rend la Pn complète. — Se Dte à l'état de ... Cé faiblement, s'...par Cé avec ... SR
ment sous forme de ... obtenu par la Cn du ... ou de ... au rouge faible. — le ..., alcas, etc. : après avoir ... de ..., Fr ... par ..., chauffer un peu et maintenir la liqueur alcaline ; ou dre par aq qui Ss les alcas, saturer le Pé par ... Éte, Ér, Cr faiblement et Digr dans une Se concentrée CA
... seul par ... et alco, ... par ... avec une Se de ...; ... de ..., ... et alc.

... de ... qu'on Cn. Si la Se contient d'autres corps, Fr le ... par ... avec ... d'... et digestion à ... la Se avec un excès de ... ou de ..., Fr et Cr le Pé dans une capsule de pt après l'avoir lavé à l'eau ... par l'eau bouillante qui laisse un peu de ..., ou bien traiter la liqueur Fée par ... avec ... d'... — MG
reprenant par l'eau chaude qui Ss le ... avec l'excès de ..., Fant, lavant à l'eau chaude le résidu de ... de ... par ...
à l'état de ..., de ... ou de ..., comme ..., ou aussi par le pt qu'on obtient en Cant et lavant ... par ... : déterminer le ... par le calcul ; f, en réduisant la Se par l'évaporation saturant la Se avec de ... et l'abandonnant vingt-quatre heures, dans une capsule de pt, à une tempé- K
dégager le ... saturant avec l'..., ...ant du ... dans un flacon qu'on bouche ensuite, renouvelant le liquide l'eau non aérée et Fant après quelque temps le f'ca.
par ... + ..., ... un peu de ... à la Se Fée, l'Étre et l'É... | Ss : ONA. — Se Détermd, ou aussi à l'état ... la majeure partie de l'alco, Fr pt par ... — Ou bien Ér la ... | de ... qu'on Ln. — le ... et f ... NA
poudre par aq qui laisse le pt. | ...
... et alco, Ér la Se Fée, Cr le résidu et reprendre par aq qui laisse ... employé ... et alco, chasser l'alco par la chaleur, Étre | Pt OL. — Se détermine principalement à l'état de ... qu'on Cn. — le ... en Cant avec 2 parties de ..., pulvérisant la fonte et l'épui- L
... avec de ..., Ér, reprendre par l'eau froide, laver avec ... | sant par l'eau bouillante qui laisse le ... : ... qui reste. | calculer le p d'après la quantité de cl
sels que ..., ou quand on grille à l'air au rouge sombre les composés de l'am avec des quand on Cn d'autres sels avec deux parties de ... ou ..., l'am s'exhale à la première impression de tube de verre vert muni d'un tube contenant des fragments de ..., qui absorbent l'eau, on peut Dte du ... et adapté au tube à ... (?); ou bien Dte l'am par la quantité de ... qui se forme lors- quantité donnée de sel avec ... ou mieux ..., poussant l'opération jusqu'à ce que la ... AM

plupart des carbonates à l'air ou dans ..., ou par le poids que perd un flacon muni d'un tube à ... pour arrêter (voir Appareils), lorsqu'on y fait passer ... — Dte c par la méthode de Liebig ; ou au moyen de l'eudiomètre ; Ce contient de l'eau de cristallisation, on peut Dte immédiatement l'ac par Ss avec ..., si la base est ...ble, ou la décomposition de leur combinaison avec un métal ou un oxyde. — le c et o par la Cn, dans un creuset de pt, aq, ... de ... et Fant la ... par C
Digr à chaud dans ... fumant ou dans R (avec ... ou on peut avoir du s non attaqué qu'on ... à part) ; ... Se Pe, ... et ... en Se Éte par un courant de cl à chaud ... sont ..., ... Se, sont par Cn. Les sulfures alcalins développant facilement de ..., si l'on veut convertir leur s en ... sans perte, il faut ... ou de ... ce que donne l'action de ... ou de ... Éte sur un sulfure ... le s se dégage par là sous forme de ... qu'on ... par ...; ... à l'abri de l'air, on par ... Ss, Éte et en excès le ... Pé renferme la moitié du s qui Ss les sulfures seulement : le s des sulfures est Pé ensuite par ...; ... de f'ca par ..., ou ... en S ... S

... corps que le ..., ou qu'il renferme encore de ..., ... et même des alcas fixes. — Convertir ... et ... en ... par qui se Pe quand on verse goutte à goutte le liquide dans une Se concentrée de ... et qu'on laisse le tout quelque dre par aq qui Ss les deux, Fr les deux par un sel calcaire, etc. P
... aux As, par Cn dans un creuset de pt avec 3 à 4 parties de f'ca bien pulvérisé et assez de ... pour former une d'un second échantillon ... et ... par ... et ... et Cant un 3e échantillon pour avoir le contenu en aq. Si le corps n'est pas quantité strictement nécessaire de ... la poudre impalpable Cée ... avec ..., Ér à 100°, ... allumer l'alco et répéter cette dernière opération tant que la flamme conserve une couleur verte tant le ... se dissipe, ... Ss, Ér, arroser de ..., Sre le ... par alco, saturer la Se par aq, Cr le ... Pé, etc. B
... on Dte par la perte qui se fait lorsqu'on Cn la combinaison avec 6 parties de ... récemment Cé. — Analyse avec ... parties de ... pour connaître l'eau formée par la combinaison de l'h de f ... avec le o du ..., ou pour f le résultat de la Cn avec ... et la matière est Ste, ... avec ... ou ..., saturer ... et ... avec ..., etc. F
de ... Ld. — Les cl ... qui peuvent être transformés en ... par ... ou ... (voir Corps solides), et le ... et aq peut être chassé par .... — *Le contenu en cl des ... résulte de o qui se dégage ou des cl ... qui restent,* ... se Dte par la quantité de Se d'indigo que ces sels décolorent lorsqu'on y verse promptement la Se, ou par le pour dissiper le Pé opéré dans une Se Éte de ... par un excès de ... Éte. — le cl et br ...ant au moyen de son volume d'éther et agitant l'éther avec de l'eau ... par petites portions jusqu'à ce que l'... d'un peu de cl fondu. CL
une moitié se Pe sous forme de ... ou de brom, l'autre reste en Se. — *Se Détermt* ... cl. — Les ... ou br ... 1 et BR blables.
Se avec de l'eau de ..., Éant lentement, reprenant par aq, tant le ... et le ... non Ss et Fant le ... Se *quantité de ... obtenu en recueillant les produits de cette distillation dans une Se de ..., ou par la base obte-* ... se Dte par le sulfate dans lequel on peut convertir le nitrate, ou par la base que donne la Cn de ... pour d'autres composés de ...). N

OPÉRATIONS FONDAMENTALES.

Précipitation. — On ajoute souvent du sel ammoniac à la liqueur pour empêcher la précipitation de certains corps par les alcalis, par exemple, par l'ammoniaque. Cette addition n'est pas nécessaire si la liqueur est acide et que la neutralisation par l'ammoniaque développe assez d'un sel ammoniacal. Bien que tous les sels ammoniacaux paraissent également bien remplir le but proposé, il faut éviter autant que possible la formation du sulfate d'ammoniaque, qui fond et se boursoufle, lorsque, après avoir évaporé la liqueur, on calcine le résidu, circonstance d'où résultent presque toujours des pertes.

On détruit les sels ammoniacaux, en évaporant la liqueur et calcinant le résidu, ou bien, si le réactif qu'on emploie est le carbonate de potasse (voir [illegible]), par l'ébullition avec un excès de ce réactif; mais alors il ne faut pas se tromper sur la quantité de carbonate de potasse à ajouter. Pour que cette quantité suffise, il faut: 1° qu'après avoir ajouté une nouvelle dose de carbonate de potasse à la liqueur, on puisse échauffer celle-ci sans qu'elle exhale l'odeur de l'ammoniaque; 2° qu'en évaporant la liqueur jusqu'à siccité, on obtienne un résidu qui bleuisse fortement l'eau de tournesol.

Parmi les différents degrés d'oxygénation d'un corps, il n'y en a généralement qu'un seul qui se prête bien à la précipitation dans les analyses quantitatives. Le fer, le manganèse, le chrome, par exemple, doivent être à l'état de deutoxyde de fer, de protoxyde de manganèse et de deutoxyde de chrome. S'ils n'y sont pas, il faut les y faire passer en leur fournissant ou leur enlevant de l'oxygène. La calcination change déjà le degré d'oxygénation de la plupart des corps, mais en général, suivant qu'on veut élever ou abaisser le degré d'oxygénation d'une substance, on la fait bouillir avec de l'acide nitrique plus ou moins fort, ou avec de l'acide hydrochlorique auquel on ajoute de l'alcool. Il faut pour cela que la substance soit solide ou en dissolution concentrée. Si elle était en dissolution très étendue, on pourrait y faire passer un courant de chlore ou d'hydrogène sulfuré suivant qu'on veut augmenter ou diminuer la quantité d'oxygène.

L'acide hydrochlorique, l'acide nitrique et l'hydrogène sulfuré peuvent quelquefois nuire au but qu'on se propose; il faut savoir les éliminer. On chasse l'acide nitrique, en faisant bouillir la liqueur avec de l'acide hydrochlorique jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus de chlore, et vice versa pour l'expulsion de l'acide hydrochlorique. Quant à l'hydrogène sulfuré on en débarrasse la liqueur par la calcination ou par l'addition d'un sel de cuivre, tel que le deutochlorure de cuivre, qui le précipite. La calcination détruit aussi l'acide nitrique dans les corps solides.

Filtration. — Souvent le précipité tend à se former, ou traverse au moins le filtre, quand il est apparent. Dans ces cas on fait bouillir la liqueur ou on l'abandonne en repos dans une étuve, pour donner de la consistance au précipité. Si le précipité passe encore au travers du filtre, on mêle la liqueur avec du sel ammoniac ou avec des acides, selon les cas.

Lorsque la matière du précipité tend à boucher les pores du filtre, il est bon de filtrer d'abord la liqueur qui surnage le précipité et de ne rassembler celui-ci sur le filtre qu'après que la majeure partie du liquide a passé.

En lavant un précipité, il faut se servir en général d'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité du corps qui a opéré la précipitation. Lorsque le précipité est peu perméable à la liqueur, on recourt ordinairement à faciliter le lavage par l'emploi d'un liquide bouillant.

Détermination. — Ordinairement on calcine le précipité avant de le peser. On introduit le filtre avec le précipité dans le creuset, qui est en général celui de platine, mais lorsque le carbone du filtre peut décomposer le précipité, il faut brûler le filtre à part et ajouter les cendres au précipité.

Souvent on facilite la décomposition d'un corps par la chaleur, en introduisant, vers la fin de la calcination, un petit fragment de carbonate d'ammoniaque sur le corps qu'on veut amener par la calcination à un état favorable à la détermination quantitative. On place alors le carbonate d'ammoniaque sur le corps au moyen d'une lame de platine, on couvre le creuset de son couvercle et on soumet pendant quelque temps le tout à une température plus élevée que celle dont on avait fait usage auparavant. (Voir [illegible].)

On pourrait déterminer un corps sous la forme du sulfure précipité par l'hydrogène sulfuré ou par l'hydrosulfate d'ammoniaque, si certains sulfures, celui de cuivre, par exemple, n'étaient pas très-avides d'oxygène, et si les résultats ne contenaient jamais un excès de soufre, en n'abandonnant pas du soufre par le contact de l'air et par celui de certains corps riches en oxygène, tel que le deutoxyde de fer par exemple, qui peuvent se trouver dans la liqueur.

En général il vaut mieux redissoudre le précipité produit par l'hydrogène sulfuré ou par l'hydrosulfate d'ammoniaque, en le faisant digérer, à chaud, avec de l'acide hydrochlorique, jusqu'à ce que l'odeur de l'hydrogène sulfuré qui se dégage se soit évanouie, ou avec de l'acide nitrique fumant, ou avec de l'eau régale qu'on verse l'un et l'autre goutte à goutte sur les sulfures contenus dans un grand matras, afin de prévenir les pertes occasionnées par une réaction trop véhémente, jusqu'à ce que le soufre qui se dépose ait pris distinctement la couleur jaune qui le caractérise.

Lorsqu'on soumet un précipité à l'action des acides pour le dissoudre, on l'y introduit avec le filtre. Si les acides ou généralement les dissolvants, sont capables de décomposer le filtre, il ne faut pas prolonger trop long temps la digestion et n'employer qu'une température modérée, afin de prévenir le développement de substances organiques.

APPAREILS.

Calcination dans un courant d'air sec. — La boule contenant la matière est placée au-dessus de la lampe de Berzelius, dans une capsule contenant une dissolution de sel marin ou de chlorure de [illegible]





MATIÈRE NON DISSOUTE. — MATIÈRE SOLIDE.

MATIÈRE GAZEUSE.

ERRATA DE LA DEUXIÈME PARTIE.

Pag. 320, 1re colonne, ligne 22, au lieu de « le mouffle, » lisez : « la mouffle. »

P. 41, à la fin du volume, 1re colonne, ligne 22, lisez : « Yi » au lieu de « Y »

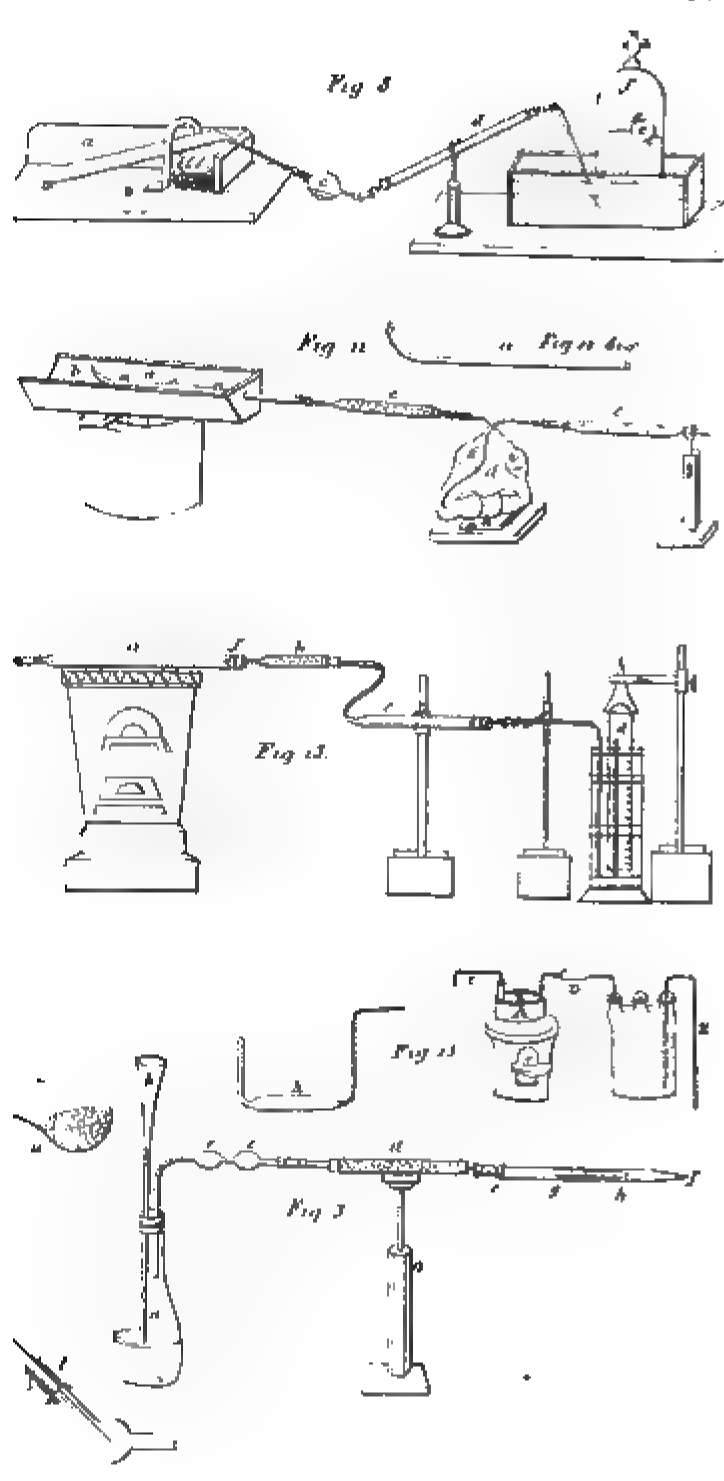
P. 62, à la fin du volume, ligne 20, au lieu de « *sk* ou *sna*, lisez : « *sk*, s^2k, s^3k, ou *sna* et s^2na. »

P. 62, à la fin du volume, ligne 9, à la suite de « la Sn avec un excès de o^2cok ou de o^2cona, » lisez : « (pour détruire en même temps les sels d'*am*, voir opérations fondamentales). »

TABLE GÉNÉRALE

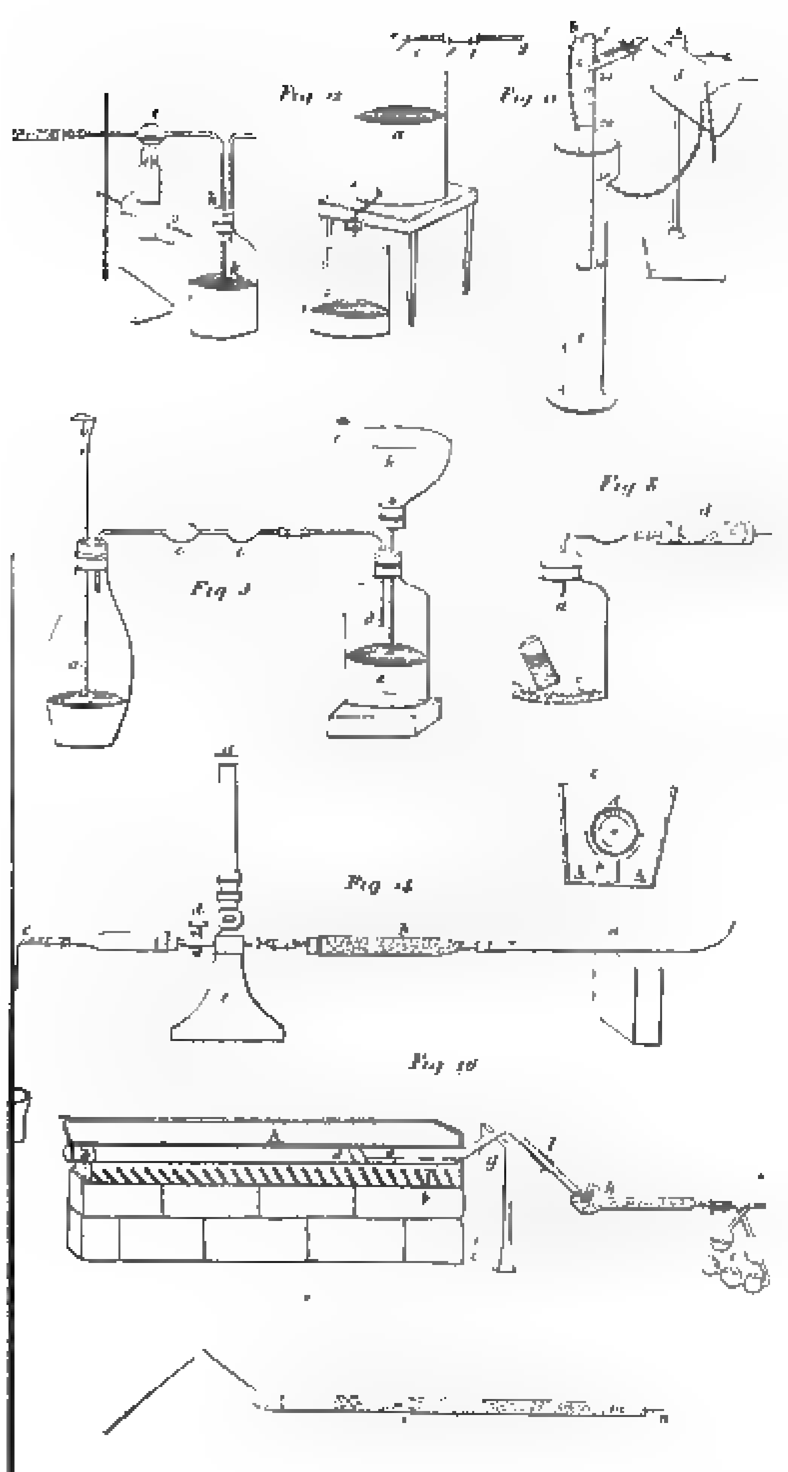
DE LA DIVISION DU VOLUME.

Pl. 1

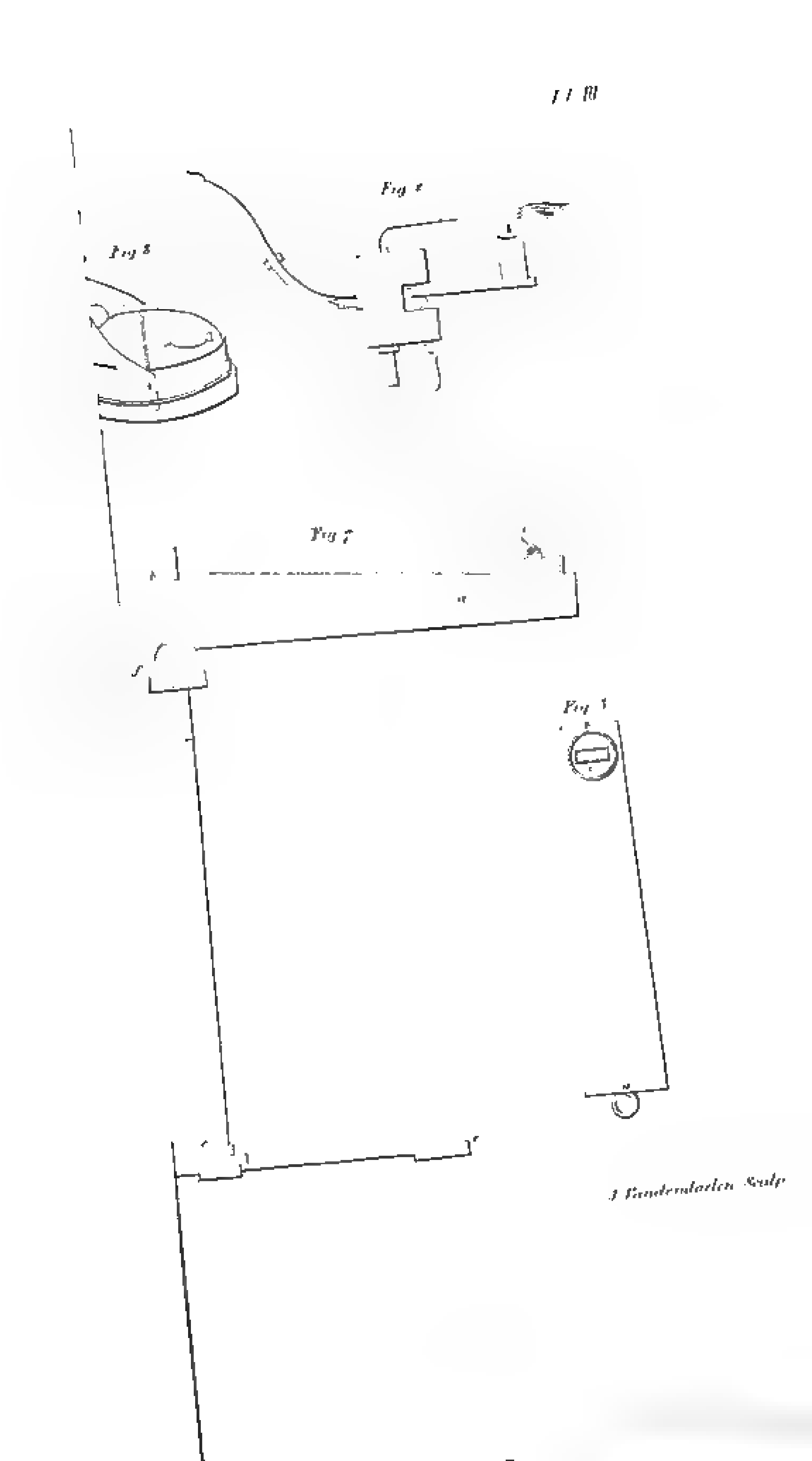


Gandendaelen Sculp

Pl. 2



Vandenbaelen Sculp


Fig 8
Fig 7

